



TITLE:

都市固形廃棄物の熱分解処理に関する基礎的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

片柳, 健一

CITATION:

片柳, 健一. 都市固形廃棄物の熱分解処理に関する基礎的研究. 京都大学, 1986, 工学博士

ISSUE DATE:

1986-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r5910>

RIGHT:

都市固形廃棄物の熱分解処理
に関する基礎的研究

昭和60年10月

片 柳 健 一

**都市固形廃棄物の熱分解処理
に関する基礎的研究**

昭和60年10月

片 柳 健 一

目 次

第 1 章 緒 論	1
1.1 緒 言	1
1.2 熱分解プロセスの概要	5
1.2.1 熱分解プロセス研究の沿革	5
1.2.2 熱分解プロセスの分類	8
1.3 本研究の目的と概要	14
第 2 章 熱分解処理を考慮した都市固形廃棄物の性状 に関する研究	17
2.1 緒 言	17
2.2 都市固形廃棄物の燃料特性	17
2.2.1 はじめに	17
2.2.2 実験方法	18
(1) 供試試料	18
(2) 測定方法	18
2.2.3 測定結果と考察	19
(1) 工業分析	19
(2) 元素組成	23
(3) 発 熱 量	25
2.3 都市固形廃棄物の熱分解生成物特性	28
2.3.1 はじめに	28
2.3.2 実験方法	29
(1) 供試試料	29
(2) 実験装置と実験方法	29
2.3.3 実験結果と考察	30
(1) 熱分解生成物特性に基づく都市固形廃棄物の分類	30
(2) 熱分解生成物の燃料特性	37
2.4 要 約	41
第 3 章 固形有機物の熱分解反応に関する研究	45
3.1 緒 言	45
3.2 バイオマスの熱分解反応	45

3.2.1	はじめに	45
3.2.2	実験方法	47
(1)	供試試料	47
(2)	示差熱天秤による熱分析	47
(3)	回分式熱分解装置による熱分解実験	48
3.2.3	実験結果と考察	51
(1)	バイオマスの熱分析	51
(2)	バイオマスの熱分解生成物	59
(3)	バイオマスの熱分解機構	69
3.3	プラスチックの熱分解反応	74
3.3.1	はじめに	74
3.3.2	実験方法	75
(1)	供試試料	75
(2)	示差熱天秤による熱分析	76
(3)	回分式熱分解装置による熱分解実験	76
3.3.3	実験結果と考察	76
(1)	プラスチックの熱分析	76
(2)	プラスチックの熱分解生成物	82
(3)	プラスチックの熱分解機構	88
3.4	要 約	94
第4章	都市ごみの熱分解に関する研究	101
4.1	緒 言	101
4.2	熱分解に与える固形有機物混合の影響	101
4.2.1	はじめに	101
4.2.2	実験方法	102
(1)	供試試料	102
(2)	実験装置と実験方法	102
4.2.3	実験結果と考察	102
4.3	熱分解に与える水分の影響	104
4.3.1	はじめに	104
4.3.2	実験方法	104
(1)	供試試料	104
(2)	実験装置と実験方法	104

4.3.3	実験結果と考察	106
(1)	熱分解生成物に与える水分の影響	106
(2)	水性ガス反応の速度論的および化学平衡論的解析	109
4.4	二次熱分解反応の解析	113
4.4.1	はじめに	113
4.4.2	実験方法	113
(1)	供試試料	113
(2)	実験装置と実験方法	113
(3)	反応器流動特性	116
4.4.3	実験結果と考察	116
(1)	生成ガス量に与える二次熱分解反応の影響	116
(2)	二次熱分解反応によるガス生成速度の解析	118
4.5	要 約	126
第5章	都市固形廃棄物の乾燥・熱分解速度に関する研究	129
5.1	緒 言	129
5.2	乾燥・熱分解速度に関する実験的研究	129
5.2.1	はじめに	129
5.2.2	実験方法	130
(1)	供試試料	130
(2)	実験装置と実験方法	130
5.2.3	実験結果と考察	133
(1)	乾燥特性の解析	133
(2)	総括的な乾燥・熱分解速度の解析	136
5.3	乾燥・熱分解速度に関する理論的研究	146
5.3.1	はじめに	146
5.3.2	乾燥・熱分解過程の数学モデル	146
(1)	単一粒子を仮定した数学モデル	146
(2)	計算条件と計算手順	157
5.3.3	計算結果と考察	158
(1)	計算結果と実験結果の比較	158
(2)	乾燥・熱分解速度のシミュレーションによる検討	160
5.4	要 約	173

第 6 章 熱分解溶融プロセスの解析	177
6.1 緒 言	177
6.2 熱分解溶融プロセスの概要	177
6.2.1 プロセスの原理	177
6.2.2 パイロットプラント実験結果	180
6.3 プロセス炉の物質・熱収支計算モデル	183
6.3.1 物質・熱収支計算モデル	183
(1) 物質収支モデル	183
(2) 熱収支モデル	190
6.3.2 計算手順	191
6.4 計算および解析結果	191
6.4.1 Nプロセスの解析結果	191
(1) 計算結果と実験結果の比較	191
(2) プロセス炉廻りの物質・熱収支の検討	193
(3) 操作条件および都市ごみ組成条件の検討	194
6.4.2 Pプロセスの解析結果	198
(1) 計算結果と実験結果の比較	198
(2) プロセス炉廻りの物質・熱収支の検討	199
(3) 操作条件および都市ごみ組成条件の検討	200
6.5 要 約	203
第 7 章 結 論	205
7.1 本研究の総括	205
7.2 今後の研究課題	207
謝 辞	209

第1章 緒 論

1.1 緒 言

廃棄物は、人の経済、社会活動の場から不要物質として排出されるものであり、生産物は潜在的に全て廃棄物になり得るものである。わが国の廃棄物処理処分の基本となる法律である「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」では、放射性物質を含まない廃棄物を図1.1に示すように分類しており、産業廃棄物は事業者が自らの責任で処理処分することを、一般廃棄物については市町村が清掃事業の対象として処理処分することを原則としている。このうち、本論文でいう「都市固形廃棄物」（以下、都市廃棄物）とは、人口が集中した都市部から大量に発生するために、その処理処分が困難となってきている都市ごみおよび下水汚泥である。

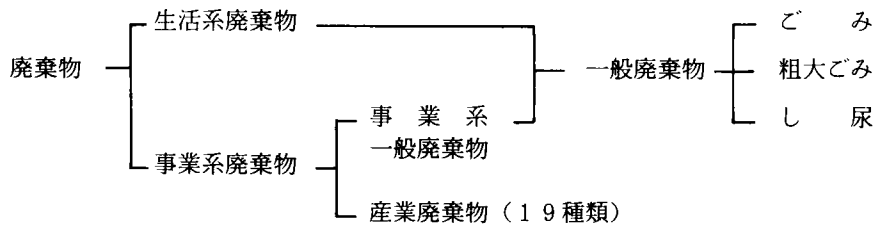


図1.1 「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」による廃棄物の分類

厚生省環境整備課がまとめ、た、わが国の都市ごみ発生量の経年変化を図1.2に示す。この結果を見ると、経済成長の始まった昭和35年を契機として都市ごみ発生量は急激に増加し、昭和45年には1人1日当たりの排出量は約900gに達している。その後、昭和48年の石油ショック後に一時的に減少しているが、昭和51年以降は徐々に増加の傾向を示しながら現在に至っている。都市ごみの質は都

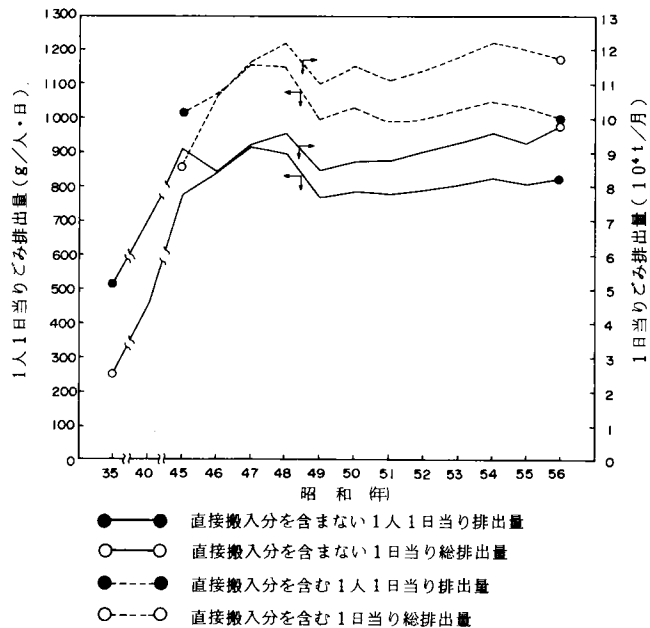


図1.2 都市ごみ1日当たり排出量

表 1.1 大阪市の都市ごみ組成の推移¹⁾

単位：wt%

	S. 33年	40年	45年	48年	50年	52年	54年	56年	58年
紙	19.0	39.6	28.6	34.0	36.8	35.9	34.5	36.3	31.1
プラスチック	1.0	3.3	12.1	10.5	11.0	12.4	12.4	14.6	15.9
繊維	2.7	2.9	3.9	5.6	5.1	5.0	4.8	4.8	3.8
木竹	6.4	4.2	3.4	2.9	4.2	3.9	6.1	2.3	3.0
厨芥(植物)	6.5	12.8	9.9	10.6	9.7	11.0	8.5	11.2	12.3
厨芥(動物)	0.9	1.7	1.9	1.6	2.4	1.7	0.6	1.0	1.7
可燃物合計	41.2	69.4	63.2	67.0	71.8	72.2	70.9	72.6	71.3
金属	2.2	3.1	7.2	7.4	6.1	5.2	4.3	5.8	6.4
ガラス・陶器	14.2	15.5	19.3	10.3	12.1	14.1	15.8	11.9	13.8
土砂	24.5	5.6	1.8	2.8	—	—	—	—	—
不燃物合計	58.8	30.6	36.8	33.0	12.1	27.6	29.0	27.2	28.7
水分	46.8	50.4	50.6	47.4	51.5	49.2	42.7	48.2	45.9
可燃分	—	30.9	28.5	33.6	32.9	33.8	38.2	35.0	35.7
灰分	—	18.7	20.8	18.4	15.6	17.1	19.1	16.8	18.3
低位発熱量 (kcal/kg)	—	1,163	1,138	1,166	1,404	1,437	1,782	1,621	1,705

市の地理的位置、機能、所得水準、季節などによって異なるが、その経年変化について大阪市の例を表 1.1 に示す。この結果を見ると水分はそれほど変化していないが、可燃分が増加し、ごみ組成では特に紙、プラスチック類が増加している傾向にあることがわかる。これは、大量生産、大量供給を可能にするための過剰包装、使い捨て容器の増大によると考えられる。その結果、都市ごみの低位発熱量は年々高くなり、昭和 58 年の発熱量は 1,700 kcal/kg であり昭和 40 年の約 1.5 倍に達している。

一方、下水道統計による処理下水量および汚泥発生量を図 1.3 に示す²⁾。この結果から下水道普及率の伸びに応じた処理下水量の増大に対応して発生汚泥量は増加していることがわかる。昭和 58 年度末現在における下水道普及率は 33.4 % であるが、今後も、わが国では下水道が普及していくわけであるから、汚泥発生量はいっそう増大することが見込まれる。下水汚泥の質について見ると、発生汚泥の 99 % 近くは脱水処理されており、一般の下水汚泥脱水ケーキは水分 65 ~ 85 %、乾燥固形物中の可燃分は 35 ~ 70 %、低位発熱量は -200 ~ 400 kcal/kg であることが知られている。

このように都市部で大量に発生する都市廃棄物は、水分および固形有機物を多量に含むために、適切に処理処分されない場合には、腐敗や悪臭の発生によって生活環境や美観がそこなわれるだけでなく公衆衛生上においても重大な問題を引き起こすこととなる。そのため、特に環境条件が空間

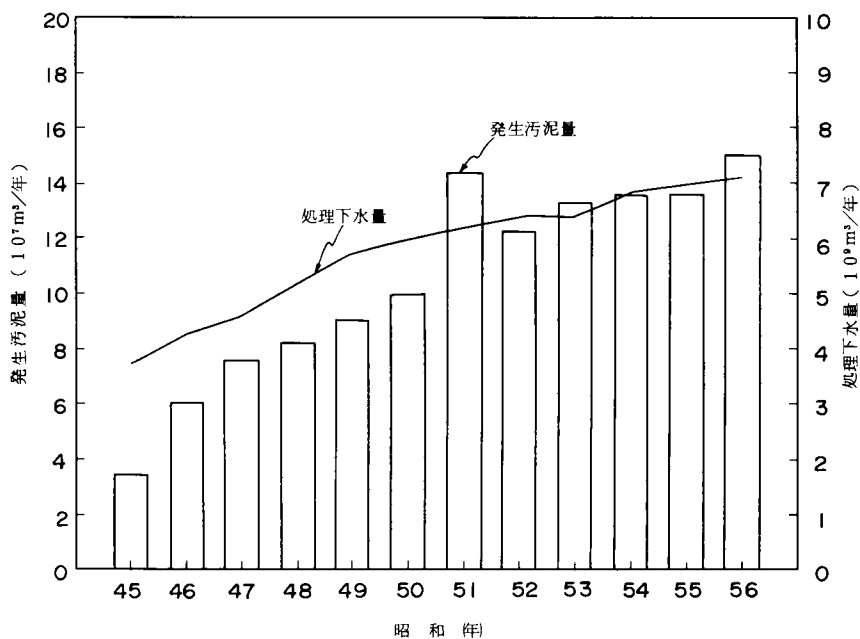
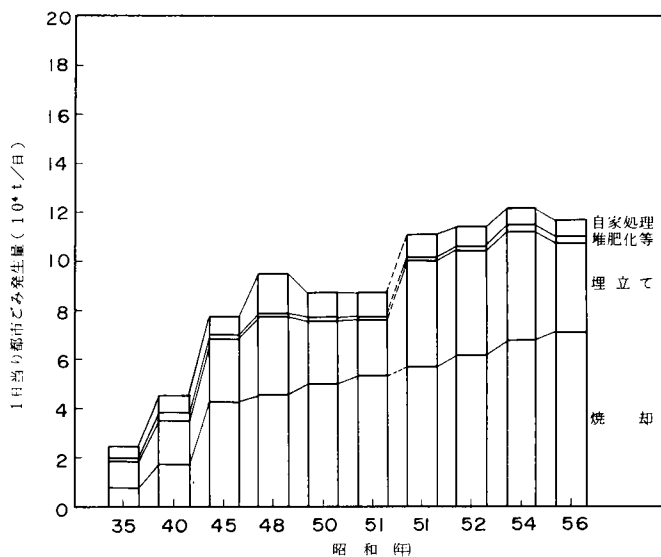


図 1.3 処理下水量・発生汚泥量

的に極めて厳しく制限されているわが国では、発生した廃棄物をすみやかに安定化、無害化、減量化し、これらの中間処理によって生じる残渣物を最終処分する方法が取られてきた。わが国における都市ごみの処理処分の推移を図 1.4 に示す。この結果からわかるように、現在、わが国の都市ごみの中間処理法としては、処理速度が速く、減量化の程度が高い焼却処理法が主流を占めていることがわかる。また、下水汚泥脱水ケーキも約 50%は焼却処理されているのが現状である。

焼却処理法は、都市廃棄物を高温で焼却することによって単時間に効率よく減量化、安定化できる衛生的で信頼性が高い処理方法である。しかし、このような焼却処理法も万能ではなく、前述したように経済成長や生活様式の変化によって、発熱量が高く有害物を多く含むプラスチックや種々の複合製品が都市ごみに



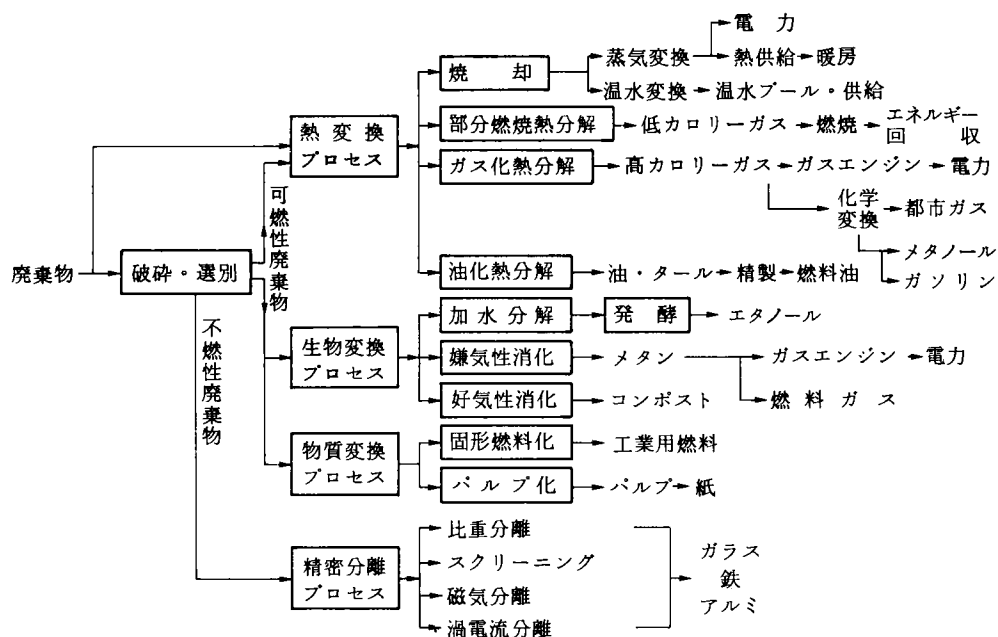
昭和35～51年：持ち込みごみを含まない統計量

昭和51～56年：持ち込みごみを含む統計量

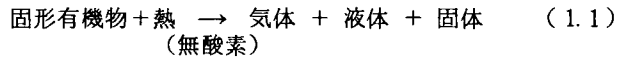
図 1.4 都市ごみ処理処分方法の推移

混入してくる量が増大してきたため、最近では異常高温や塩化水素、硫黄酸化物の発生による焼却施設の損傷や寿命の短縮および大気汚染、水質汚濁、埋立地汚染などの二次公害が顕在化してきた。このために、焼却処理施設における維持・管理費、二次公害対策費は著しく増加し、地方自治体の財政を圧迫してきている。また、昭和48年の石油ショック以来、天然資源の有限性が強く認識され、廃棄物を単に処理処分するだけでなく資源として廃棄物を見直し、資源化、再利用を積極的に進める気運が高まってきた。下水汚泥の焼却処理についても事情は同じであり、焼却処理に伴う重金属の揮散や有害物質の発生による二次公害防止費用および多量の補助燃料消費と燃料費の高騰に伴う運転費の増大が各地方自治体では重大な問題となってきている。

このように、現在、都市廃棄物の処理処分は多くの重大な問題を抱えているが、これらの問題を解決するためには1)商品の流通機構の改革、廃棄物とならない商品の開発、適正処理困難物の規制、再利用の推進などにより、都市ごみそのものの発生量を抑制する、2)廃棄物の資源化、エネルギー回収技術の研究開発を進めるとともに、回収物を積極的に利用する経済システムを確立する、3)環境保全対策技術の研究開発をさらに進める、4)多様化する廃棄物の質に応じた処理効率が高い新処理技術の研究開発を進める、などの基本的な事項を積極的に推進する必要がある。平岡は上に挙げた事項に対する技術的な側面からの解決策の一つとして、図1.5に示すような都市廃棄物の資源化・処理システムを提案している。³⁾また、下水汚泥は農地還元、コンポスト化、消化以外の方法では資源化できないが、熱変換プロセスで発熱量の高い都市ごみと混合処理することによって補助燃料を大幅に節約でき、結果的には資源回収と同様の効果があるとしている。⁴⁾



このなかで、本研究で対象とする熱分解プロセスは（1.1）式に示すような固形有機物の熱分解反応を利用して、都市廃棄物を無酸素あるいは低酸素雰囲気中で高温（500～1000℃）に加熱して、1）可燃性ガスを含む分解ガス、2）常温では液状のタールまたは油、3）炭化物（チャー）および灰分を含む残渣、の3成分に分解する熱変換プロセスである。



このうち生成ガスおよびタール、油は貯留可能な燃料として回収することができる。また、従来の焼却プロセスと比較すると、1）排ガス量が少ない、2）硫黄分、重金属分が残渣中に固定される割合が高い、3）還元雰囲気が保たれるので Cr^{3+} が Cr^{6+} に変化しにくい、4） NO_x 発生量が少ない、などの特徴を有しているために、二次公害も低コストで防止できる可能性がある。したがって、熱分解プロセスはエネルギー回収、低公害型の都市廃棄物処理プロセスであり、焼却プロセスに代替しうるプロセスとして、その研究開発が期待されている。

本研究は、熱分解プロセスの研究開発を推進していくために把握しておかなければならない事項のうち、特に都市廃棄物の熱分解反応、乾燥・熱分解速度、熱分解プロセスの物質・熱収支などの基礎的事項について解析を行ったものである。また、本研究で得られた都市廃棄物の熱分解に関する知見は、単に廃棄物処理を目的とした熱分解プロセスの研究開発だけでなく、木材、農作物残渣、エネルギー変換作物などのバイオマスから積極的にエネルギー回収することを目的とした熱分解プロセスの研究開発や乾燥・熱分解過程を伴う固形廃棄物焼却プロセスの設計問題に対しても基礎的な指針を与えるものと考えられる。

1.2. 熱分解プロセスの概要

1.2.1 熱分解プロセス研究の沿革

熱分解（pyrolysis）は熱によって有機物を化学的に分解して有用な生成物を得る技術であり、古くは石灰、木材の乾留、活性炭製造および石油のクラッキングに利用され、最近では石炭や固形廃棄物のガス化、液化などに利用されている。

都市ごみ、下水汚泥および農業廃棄物などの固形廃棄物の熱分解プロセスの研究開発は資源不足の問題が深刻となった1960年代から米国で行われ始め、米国内務省鉱山局のPittsburg Energy Research Centerにおける下水汚泥を含む固形廃棄物からの熱分解によるエネルギー回収の研究、⁵⁾ Hottman, Keiserらによる都市ごみの熱分解に関する基礎的な研究が注目された。1970年度に入ると米国ではResource Recovery Actが制定され、環境庁（EPA）の資金援助による二つの都市ごみ熱分解プロセスの研究開発が行われた。その一つはロータリーキルンを使用するLandgard Processであり、もう一つはフラッシュ熱分解法を使用するOccidental Processである。しかし、いずれも都市ごみの性状を十分に把握していなかったこと、複雑な構造をしたプロセ

スの無理なスケールアップを行ったことにより、機械的トラブルが頻発して満足な成果を得ることができなかった。一方、民間によって開発された移動層炉を用いたPurox システムやAndco - Tarrox システムは、実証プラントによって満足のいく成果を得ることができ、その後、各国へ技術導入されている。⁸⁾

その後、熱分解プロセス研究開発の中心はEPAから米国エネルギー庁（DOE）へ移り、木材、農作物残渣、エネルギー変換用作物などのバイオマス（biomass）を対象とした熱分解プロセスの研究が継続されている。⁹⁾ J.L.Jonesによってまとめられた米国における熱分解プロセスの開発状況を表1.2に示す。¹⁰⁾

表 1.2 米国における熱分解技術開発状況¹⁰⁾

I. Vertical-flow reactors				III. Horizontal-and inclined-flow reactors			
		Steam → Fuelsor char →				Steam → Fuelsor char →	
Forest Fuel Mfg. Inc. (N.H.)	FAR		X	Devco Management Inc.† (N.Y.)	Refuse		
Battelle Northwest (Wash.)	Refuse	X	X	Monsant Landgard/City of Bal.†	Refuse	X	X
American Thermogen	Refuse	or	X	Watson Energy Systems (Ca.)	Refuse		X
Andco/Torrax† (N.Y.)	Refuse		X	Ecology Recycling Unlimited (Ca.)	Refuse	X	
H. F. Funk Process* (N.J.)	Refuse	X		Pan American Resources Inc. (Ca.)	Refuse, FAR	X	
Tech-Air Corp/Georgia Inst. Tech.† (Ga.)	FAR	X		JPL/Orange Cauntry (Ca.)	Sludge	X	
Union Carbide Purox Process† (N.Y.)	Refuse, FAR	X		Rust Engineering (Ala.)	Refuse, Sludge	X	
Urban Research & Development (Conn.)	Refuse	X		Tosco Corp/Goodyear Tire & Rubber (Oh.)	Tires	X	
Wilwardo, Inc. (Ca.)	FAR, Sludge	X		Deco Energy Co. (Ca.)	Tires	X	
U. of California (Ca.)	FAR	X		Enterprise Co. (Ca.)	Refuse	X	
Koppelman Process (Ca.)	FAR	X		Kemp Reduction Corp. (Ca.)	Refuse, FAR	X	
BSP/Envirotech† (Ca.)	Sludge, Refuse	X	X	Pyrosol (Ca.)	Flufl from scrapped auta		X
Nichols Research & Engr. (N.J.)	Sludge, Wood	X	X	Thermex, Inc. (Ca.)	Tires	X	
Garrett Energy Research & Engr. (Ca.)	Manure	X					
Occidental Petroleum Co/Garrett Flach Pyrolysis Process† (Ca.)	Refuse	X		IV. Moltenmetal or salt beds			
II. Fudized reactors				Michigan Tech. U. (Mich.)	Refuse, FAR	X	
Copeland System Inc. (Ill.)	Sludge	X		Battelle Northwest (Wash.)	Refuse	X	
Coors Brewing Co/U of Missouri (Mo.)	Refuse, FAR	X		Anti-Pollution Systems Inc. (N.J.)	Refuse, Sludge	X	
Fnergy Resources Co. (Erco.) (Mass.)	Refuse, FAR	X		U. of California (Ca.)	Pulping liquor	X	
Bailie Process/Wheelarbrator Incin Inc. (Pa.)	Refuse	X		Battelle Columbus Laboratories* (Oh.)	Paper, biomass	X	
A. D. Little Inc/Combustion Equipment Assoc. (N.Y.)	Refuse	X		Mansfield Carbon Products. Inc. (Tenn.)	Refuse	X	
				V. Multiple-Yeactor systems			
				*: Pressure above atmosphere			
				FAR: Forestry and/or agricultural residues			
				†: At commercial or demonstration scale			

ヨーロッパでは、多くの都市におけるごみ処理システムは焼却・発電が主流を占めており、熱分解プロセスの研究開発は遅れ、1975年頃から始められている。これらのプロセス規模はいずれも小型であるが、廃棄物の種類に適した反応器の型式および運転条件が選ばれ、最適な運転条件、運転上の利点、障害などに関する研究が行われている。A. G. Buekensによってまとめられたヨーロッパの熱分解プロセスの開発状況を表1.3に示す。¹¹⁾

表 1.3 ヨーロッパにおける熱分解プロセスの研究開発状況 ¹¹⁾

NAME	LOCATION	SIZE	T _{MAX}	DATE*	CHAR	OIL	GAS	STEAM	REMARKS
ANDCO-TORRAX	Luedelange Grasse Frankfurt Creteil	200t/d 170t/d 200t/d 2×200t/d	1500°C	1976	-	-	-	X	Slagging gasifier. Original U.S. design.
PYROGAS	Gislaved	50t/d	1500°C	1977	-	X	X	-	Countercurrent vertical shaft. Gasification of refuse/coal mixture with air and steam.
SAARBERG- FERNWARME	Velsen	24t/d	1000°C	1977	-	X	X	-	Countercurrent vertical shaft. Gasification with pure oxygen. Low temp. separation of gases.
DESTRUGAS	Kalundborg	5t/d	1050°C	1972	X	-	X	-	Cocurrent vertical shaft. Indirectly heated.
WARREN- SPRING	Stevenage	1t/d	800°C	1975	X	X	X	-	Cross-flow vertical shaft. Direct heating with recycled pyrolysis gases.
T.U. Berlin	Berlin	5t/d	950°C	1977	X	X	X	-	Indirectly heated cocurrent verti- cal shaft.
SODETEG	Grand- Queville	12t/d			X	-	X	-	Indirectly heated vertical shaft. Project inactive.
KRAUSS- MAFFEI	Munchen	12t/d	600°C	1978	X	-	X	-	Indirectly heated rotating drum. Heavy hydrocarbons decomposed in thermal afterreactor
KLENER	Goldshöfe	6t/d	500°C		X	-	X	-	Indirectly heated rotating drum. Thermal afterreactor with hot cokes. Gas drives gas engine.
UNIVERSITY EINDHOVEN	Eindhoven	5t/d	900°C	1979	X	X	X	-	Indirectly heated spout-fluid bed reactor.
D. ANLAGEN LEASING	Mainz								Indirectly heated rotating drum.

* Start-up date of the unit.

わが国における熱分解プロセスの研究開発は米国における状況に刺激され、1973年（昭和48年）から行われている。通産省工業技術院では将来の廃棄物のエネルギー変換技術としてガス化を目的とした二塔循環式流動層プロセスと油化を目的とした単塔式流動プロセスの研究開発に着手し、昭和51年に基礎研究を終了した。前者については昭和51年からStar Dust '80のデモンストレーションプラントに組み込み実証プラント規模での運転が行われ、十分に満足のいく結果を得ている。

一方、民間においても従来の焼却プロセスの代替プロセスとして多くの熱分解プロセスの研究が行われてきた。そのうち、新日鉄による熱分解溶融プロセス、昭和電工のピュロックスシステム（米国からの技術導入）、月島機械のパイロックスシステムは実用化の段階にきており、最近いくつかの都市によって採用されている。平岡によってまとめられたわが国における都市ごみの熱分解プロセスの開発状況を表1.4に示す。¹²⁾

一方、わが国では都市ごみの熱分解プロセスだけでなく下水汚泥の熱分解プロセスの研究も精力

表 1.4 わが国における熱分解プロセスの研究開発状況

プ ロ セ ス	研 究 機 関	原 料	製 品	主反応器
Purox	Union Carbide	都市ごみ	3300kcal/Nm ³ ガス	移動層
新日鉄	新日鉄	都市ごみ	1500~1800 ガス	移動層
TTU Retort	Texas Tech	牛 糞	1090 ガス	移動層
ANDCO-TORRAX	Carborundum, タクマ	都市ごみ	スチーム	移動層
TTU Fluid Bed	Texas Tech	牛 糞	アンモニア合成原料 ガス	流動層
日立造船	日立造船	プラスチック	低級炭化水素 ガス	傾斜流動層
Pyrox	月島機械	都市ごみ	3600~5000 ガス	2 塔流動層
Bailie	West Virginia Univ.	都市ごみ	3200~4100 ガス	流動層
Hydrane	Bureau Mine Pitt.	牛糞, 都市 ごみ	パイプラインガス	稀薄層+ 流動層
Landgard	Monsanto	都市ごみ	スチーム	回転炉
Garrett	Garrett	製材廃棄固 体	6900 ガス	稀薄層
Occidental	Occidental	都市ごみ	チャー, オイル(40%) ガス(30%)	稀薄層
Cat. Gasifier	Univ. Wyoming	製材廃棄固 体, 液体	4400~5300 ガス	稀薄層
溶融塩	早 大	プラスチック	オレフィン炭化水素 ガス	溶融塩槽
Pan Am	Pan Am Resources	産業廃棄物	—	回転炉

的に行われてきた。昭和48年に平岡らは下水汚泥の熱分解に関する基礎的研究に着手し、熱分解生成物の量質、熱分解反応速度について解析を行ったが、この研究を契機に、下水汚泥の熱分解に関する研究は各所で行われるようになった。しかし、下水汚泥は水分を多く含むために低位発熱量は $-200 \sim +400 \text{ kcal/kg}$ と低く、熱収支の面から見ると、都市ごみのようにエネルギーを回収することは無理であり、熱分解プロセスで処理する目的は減量化、安定化を行うとともに空気供給量を制限した運転条件による排ガス量の低減、 NO_x の生成抑制、汚泥中クロムの酸化防止をはかることに主眼が置かれている。実際には多段炉を用いた二段燃焼法の研究が行われ、その結果は、¹⁵⁾ 武田、¹⁶⁾ 笠倉などによってまとめられている。

1.2.2 熱分解プロセスの分類

上に述べたように、廃棄物の処理およびエネルギー回収を目的とした熱分解プロセスは、多種類のものが研究開発されている。この場合プロセスは二次公害の低減、生成物の利用目的に応じて次に述べるような単位プロセスを組み合わせで構成されている。

- ① 前処理：破碎装置，選別装置，乾燥装置，粉碎装置
- ② 熱分解：熱分解炉

- ③ 後処理：分離装置，精製・洗浄装置，二次燃焼装置，貯蔵装置
- ④ エネルギー回収装置：ボイラー発電，ガスエンジン発電，液化装置
- ⑤ 公害対策：排ガス処理装置，排水処理装置，残渣処理装置

これらの単位プロセスの詳細，その組み合わせについては他書に譲り¹⁷⁾，ここではプロセスの中心となる熱分解炉形式によってわが国で開発されている代表的な熱分解プロセスを分類し，その概要について述べることにする。

熱分解炉は，熱分解に必要なエネルギーを固形廃棄物の持っている発熱量でまかなうことができ，廃棄物に効率よく熱を供給し，廃棄物をすみやかに乾燥・熱分解できる形式のものが採用されている。その代表的なものは 1) 立型移動層炉（シャフト炉），2) 流動層炉（二塔式流動層炉，単塔式流動層炉），3) 回転炉（ロータリーキルン）である。

(a) 立型移動層炉を使用したプロセス

立型移動層炉を使用した熱分解プロセスは，廃棄物溶融処理システム，ピュロックシステム，熱分解ガス化燃焼装置，トラックスシステムである。

立型移動層炉は古くから都市ガス製造や高炉に使用されてきたシャフト炉であり，廃棄物は炉頂より供給され，移動層炉内を降下するにしたがって高温のガスと向流に接触して熱交換を行い，乾燥および熱分解反応を起こす。炉底部にはプロセスによって異なるが，羽口から空気，高純度酸素，空気と高純度酸素，空気と水蒸気などを供給してチャー化した都市ごみを燃焼して高温の燃焼ガスを生成し，その時発生する熱を乾燥・熱分解に利用する。一部のプロセスでは助燃料としてコークスやプロパンガスを使用している。

一般にこれらのプロセスでは，酸素を吹き込んで部分燃焼しているので熱分解ガスは燃焼ガスによって薄められるため，生成ガス発熱量は $1,000 \sim 2,500 \text{ kcal/N m}^3$ 程度と低く，ガスを燃料として回収せず，直接二次燃焼を行って，その熱を蒸気製造，発電などに利用することが考えられている。また，廃棄物溶融処理システム，ピュロックシステム，トラックスシステムでは炉底部で残渣を溶融した後，炉外で冷却スラグ化することによって安定な残渣を得ることができる。これは見掛け密度が大きく，高い強度を有しているので路盤材として利用できる可能性があるとともに，最終処分地の不足している都市部では残渣の埋立て処分を行う場合に，処分費の節約が期待できる。

立型移動層炉を使用したプロセスの生成ガス組成を表 1.5 にプロセスの概略図 1.6 に示す。^{18) 19)}

(b) 流動層炉を使用するプロセス

流動層炉は，砂などの熱媒体を炉内で流動化させ，炉に供給された廃棄物は媒体砂と激しく接触して熱の供給を受け，短時間に乾燥・熱分解される。流動層炉には，加熱方式が異なる 2 種類の形式のものがある。

a. 二塔式流動層炉

二塔式流動層炉を使用した熱分解プロセスには二塔循環式熱分解装置とパイロックシステムが

表 1.5 立型移動層炉を使用した熱分解プロセスのガス組成

	生成ガス組成 vol %						生成ガス量	生成ガス発熱量
	CH ₄	C _m H _n	CO	CO ₂	H ₂	N ₂ ・その他	(N m ³ /ton)	(kcal/N m ³)
熱分解溶融装置	1.6	0.7	21.3	18.8	10.3	47.3	1,000	—
ピュロックシステム	2.5	2.3	30.1	38.9	24.2	2.0	500～600	2,250

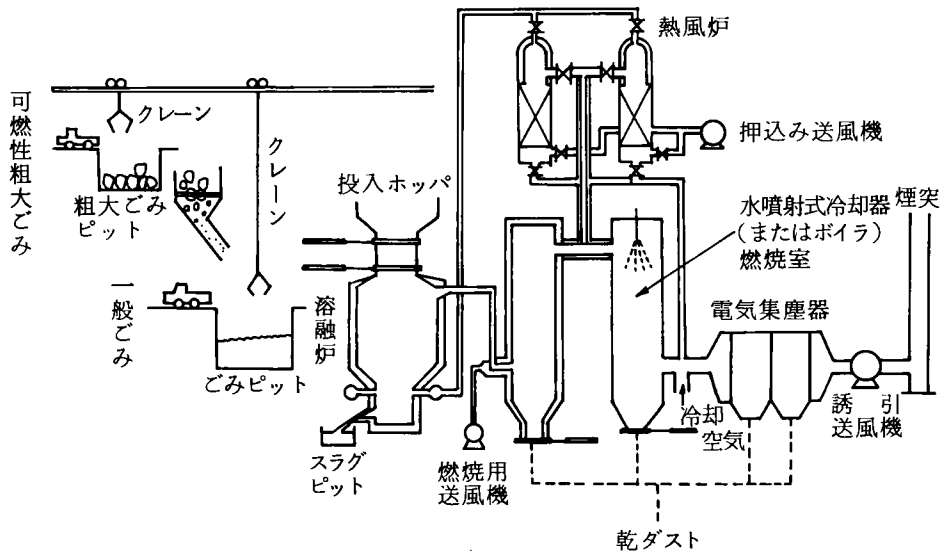


図 1.6 熱分解溶融装置の概略図

ある。

二塔式流動層炉は一方が熱分解塔、他方が燃焼塔である二塔の流動層であり、その間を媒体砂が循環している。熱分解塔に供給された都市ごみは媒体砂から熱供給を受け、700～800℃で熱分解され、生成したチャーと媒体砂は連結管で燃焼塔に送られ、燃焼塔でチャーが燃焼される。熱分解塔で熱を奪われた媒体砂は燃焼塔において発生するチャーの燃焼熱によって加熱され、再び熱分解塔にもどされる。この基本原理は同じであるが、二塔循環式熱分解装置では熱分解塔の流動ガスとして生成ガスを循環利用し、媒体砂をエアリフトで燃焼塔へ上げている。一方、パイロックシステムでは流動ガスに水蒸気を利用している。

この方式では移動層炉方式とは異なり、熱分解と燃焼が分離されているので、熱分解ガスは燃焼ガスによって薄められないために、生成ガス発熱量は廃棄物組成によっても異なるが4,000～7,000 kcal / N m³と高く、種々の目的に利用できる可能性がある。例えば、生成ガスからNH₃，H₂S，HClなどの有害物質を精製・洗浄装置で除去すれば、クリーンガスを得ることができ、そ

の燃焼ではボイラーの腐蝕の懸念がなくなるためにボイラー蒸気温度を高くとれ、電力エネルギーへの変換効率率は向上する。また、発電にガスエンジンを用いれば30%程度の高い発電効率を得ることができる。また、いくつかの問題があるが生成ガスを都市ガスとして、利用することも可能である。

二塔流動層炉を使用したプロセスの生成ガス組成を表1.6に、プロセスの概略を図1.7に示す。

表 1.6 二塔式流動層炉を使用した熱分解プロセスのガス組成 20) 21)

	生成ガス組成 (vol%)						生成ガス量	生成ガス発熱量
	CH ₄	C _m H _n	CO	CO ₂	H ₂	N ₂ ・その他	(Nm ³ /ton)	(kcal/Nm ³)
二塔循環式流動層*	23.8	23.2	21.1	11.2	15.8	4.9	(480)	7,000
パイロックスシステム**	14.4	9.1	35.8	16.7	19.6	4.4	—	4,716

* 機械分別によるプラスチック主体の都市ごみ

** 都市ごみ

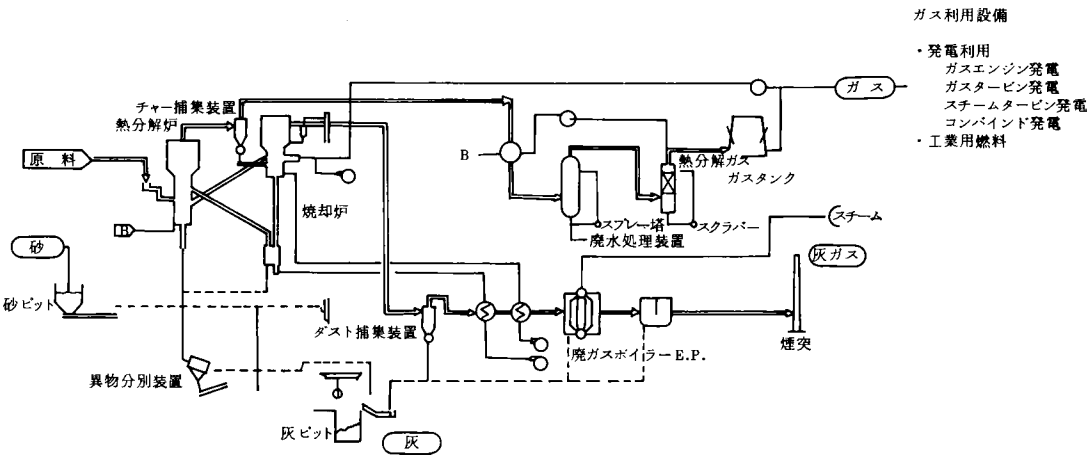


図 1.7 二塔循環式熱分解装置の概略図 20)

b. 単塔式流動層炉

流動層炉は予熱空気で流動化され、炉に供給された廃棄物は媒体砂と接触して熱の供給を受け、約500℃で乾燥・熱分解する。このとき、供給廃棄物の一部が燃焼され、その燃焼熱によって残りの廃棄物が乾燥・熱分解される。分解操作温度が500℃と低いのは、このプロセスが生成油を回収することを目的としているからである。生成油の回収率は約20%である。しかし、このプロセス

単塔流動層炉を使用したプロセスの生成油の性状を表 1.7 に、プロセスの概略を図 1.8 に示す。

表 1.7 単塔流動層の生成油組成

		プラスチック油	セルロース油	重油 (参考)
含水率 (wt%)		9.7	40.0	0.0
灰分		0.78	42.49	0.1
低位発熱量 (kcal/kg)		1,000	1,770	9,200
粘度 (cp)		20 (60℃)	40 (10℃)	6 (15℃)
比重		0.86	1.2	0.85
元素組成 (wt%)	C	70.0	28.0	86.2
	H	0.2	3.8	13.2
	O	8.0	17.4	—
	S	0.1	0.36	0.6
	N	0.6	0.8	—
	Cl	0.27	2.27	—

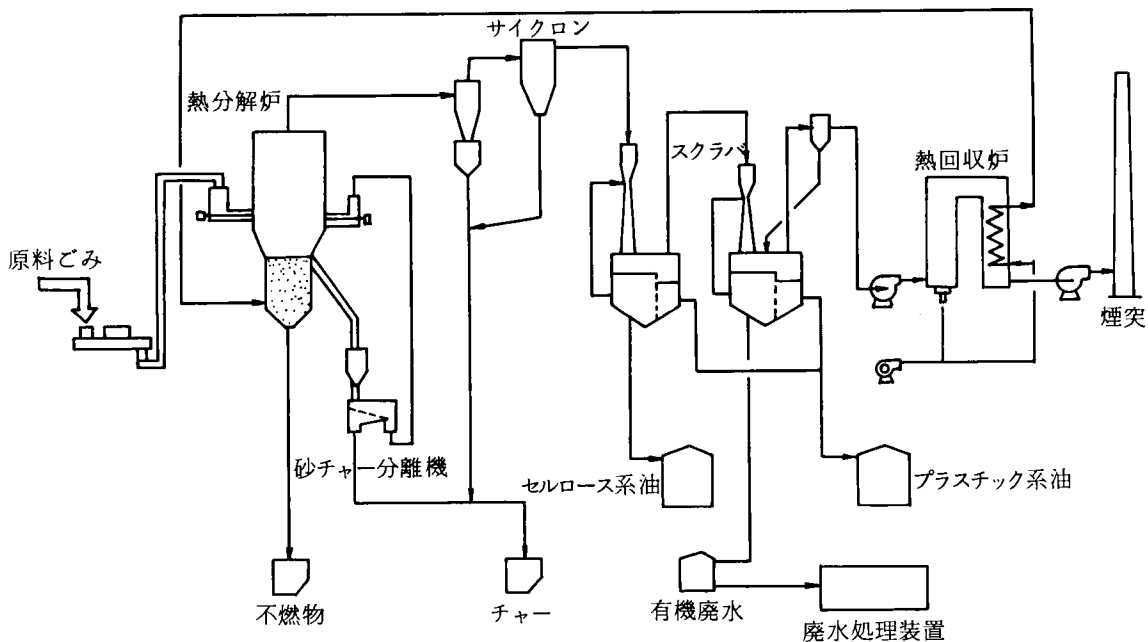
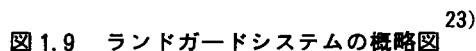


図 1.8 単塔流動層の概略図

回転炉を使用する熱分解プロセスは、ランドガードプロセスである。

このように回転炉を用いた熱分解プロセスの原理は移動層炉のものと類似しているが、廃棄物の炉内で占める容積率が5～15%と低く、炉の容積が大きくなる欠点がある。しかし、廃棄物が常に回転運動を受けること、原料の占める容積が小さいことから、廃棄物が炉内でつまる現象が起こりにくく、運転条件の変動に強いプロセスであると考えられる。

プロセスの概略を図 1.9 に示す。



1.3 本研究の目的と概要

1.2 で述べたように、都市廃棄物の熱分解プロセスは各方面で開発研究が進められてきているが、その多くは熱分解プロセスの中心となる熱分解炉に比較的均質な原料を扱う生産プロセスで使用されてきたプロセス炉を応用したものである。したがって、物理的・化学的性状が非常に複雑な都市廃棄物を原料とする場合には、その性状、熱分解特性などの基礎的事項を把握して、プロセス炉の適用可能性について十分に検討する必要がある。しかし、基礎研究を充分に行わないうちに実用化を急いだあまり、幾つかのプロセスは開発段階で多くのトラブルに見舞われ、実用化されずに終わっている。また、実用化の段階にきているプロセスについても、パイロットプラント実験結果の蓄積があるだけで、装置工学的な検討が充分になされておらず、設計条件や操作条件は経験的に設定されている。このように、現在のところ、都市廃棄物の熱分解プロセスは確立された技術とはいえず、多くの事項について基礎的な研究が必要であると考えられる。

本研究は、都市廃棄物を扱う熱分解プロセスを研究開発する際に必要となる廃棄物を構成する固形有機物、およびその集合体である都市ごみの熱分解反応速度、熱分解生成物、熱分解機構などの基礎的事項について把握するとともに、熱分解炉の設計を行う場合に重要となる廃棄物の総括的な乾燥・熱分解速度について、速度を支配する熱移動現象に注目して解析しようとするものである。また、現在、実用化の段階にきている熱分解溶融プロセスを取り上げ、プロセス炉における現象、物質・熱収支に関して理論的な考察を行い、プロセス炉の設計条件および操作条件を決定する際の指針となるべき事項について検討を加えている。

本論文は、緒論と結論を含めて7つの章によって構成されている。

第2章においては、都市廃棄物の性状について、廃棄物を熱分解プロセスで処理する観点に立って検討している。都市廃棄物は多種類の固形有機物によって構成されており、その性状について把握しておくべき項目も多いが、廃棄される量が多い約50種類の固形有機物の特に燃料特性と熱分解生成物特性について把握するとともに、熱分解プロセスの原料としての廃棄物特性について考察している。

第3章においては、第2章の考察結果に基づいて代表的な固形有機物を選び、これらの熱分解反応速度、熱分解生成物および熱分解機構などの熱分解プロセスを研究開発する上で重要な事項について詳しく検討している。これらの結果は、後に行う乾燥・熱分解速度の解析、熱分解プロセスの物質・熱収支の解析に生かされている。

第4章においては、固形有機物の混合物であり水分を多く含む都市ごみを熱分解処理する場合に問題となる固形有機物の混合および水分が熱分解に与える影響について実験的な検討を加えている。また、第3章でその重要性を指摘した二次熱分解反応について詳しく解析している。

第5章では、熱分解プロセス炉を設計する場合に重要となる固形有機物の乾燥・熱分解速度について、実験的および理論的な検討を加えている。固形有機物の乾燥・熱分解過程は相変化や熱分解

反応を伴う物質と熱の同時移動現象であるため、乾燥・熱分解実験結果を検討することによって複雑な現象を簡略化し、現象をよく表わすことのできるモデル式を導いた。また、モデル式を用いて実際の熱分解プロセス炉における条件を想定したシミュレーションを行い、固形有機物の乾燥・熱分解速度に影響を与える諸条件について定量的な検討を加えている。

第6章では、現在、実用化の段階にきている立型移動層炉を用いた熱分解溶融プロセスについて解析し、特にプロセス炉廻りの物質、熱収支に関するモデル式を導いた。また、モデル式を用いた計算を行い、適切な操作条件および都市ごみ組成と生成物との関係について検討を加えている。

最後の第7章では、これらの研究によって得られた成果を総括するとともに、今後の研究課題について整理している。

参 考 文 献

- 1) 大阪市環境事業局：事業概要，昭和48年度～昭和59年度（1973～1984）
- 2) 日本下水道協会：下水道統計，昭和46年度～昭和56年度（1971～1982）
- 3) 大阪市：廃棄物リサイクルシステム開発委員会処理システム評価部会事業報告書，昭和56年（1981）
- 4) 平岡正勝，武田信生：都市と廃棄物，9, 3, 21（1979）
- 5) W. S. Sanner et al: *U. S., D. O. I. Bureau of Mines Report of investigations* 7428, 14（1970）
- 6) D. A. Hottman, R. A. Fiz: *Envr. Sci. Tech.*, 2, 1023（1968）
- 7) E. R. Kaiser, S. B. Friedman: *Combustion, May*, 31（1968）
- 8) 平岡正勝：都市と廃棄物，7, 1, 23（1977）
- 9) C. F. Schiefelbein et al: *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass, ACS Symposium ser.*, 130, 13（1980）
- 10) J. L. Jones: *Chemical Engineering, January*, 2, 87,（1978）
- 11) A. G. Buekens et al: *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass, ACS Symposium Ser.*, 130, 397（1980）
- 12) 平岡正勝：新体系土木工学91 廃棄物処理，技報堂出版（1979）
- 13) 平岡正勝，高内政彦，武田信生：下水道協会誌，10, 30（1973）
- 14) 平岡正勝，高内政彦，武田信生：*ibid.*, 2, 60,（1973）
- 15) 武田信生：スラッジの処理に伴う有害物質の挙動に関する研究，京都大学工学部学位論文（1978）
- 16) 笠倉忠夫：下水汚泥の熱分解プロセスに関する研究，京都大学工学部学位論文（1979）
- 17) 日本産業技術振興協会：資源再生利用技術システム開発委員会 昭和50年度受託研究報告書（トータル・システムの開発・設計），昭和51年3月（1976）
- 18) M. Onozawa: *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass, ACS Symposium Ser.*, 130, 603（1980）
- 19) M. Masuda: *ibid.*, 573（1980）
- 20) N. Andoh et al: *ibid.*, 541（1980）
- 21) M. Kagayama et al: *ibid.*, 525（1980）
- 22) 島田一成他：都市ごみの熱分解油化技術，日立評論，66, 2, 74（1984）
- 23) 内藤幸穂，山田正寿：都市と廃棄物，5, 8, 25（1975）

第2章 熱分解処理を考慮した 都市固形廃棄物の性状に関する研究

2.1 緒 言

都市固形廃棄物（以下、都市廃棄物）の性状を把握することは、廃棄物の処理処分法を研究するうえで、また処理施設を設計および維持管理していくうえで重要である。都市廃棄物のうち都市ごみは多種類の物質により構成されているので、これらの集合体としての都市ごみの性状を把握するためには、各構成物質の性状について把握しておく必要がある。また、都市廃棄物を資源化、再利用する場合には目的に応じて各物質を分別する必要がある、個々の物質の性状を把握しておくことが特に重要となってくる。都市廃棄物の性状で把握しておかなければならない項目はいくつかあるが、熱分解プロセスを研究開発する際には特に燃料特性と熱分解特性が重要である。

そこで、本研究では都市廃棄物を構成する多種類の固形有機物の工業分析および熱分解実験を行い、これらの燃料特性については2.2で熱分解特性については2.3で述べている。なお、本研究では成分が生物によって合成された紙、厨芥、下水汚泥などの固形有機物を総称してバイオマス(bio-mass)と呼び、石油や石炭などから人工的に合成された合成繊維、合成ゴム、プラスチックなどの固形有機物を総称してプラスチック(plastic)と呼ぶこととする。

2.2 都市固形廃棄物の燃料特性^{1)~3)}

2.2.1 はじめに

都市廃棄物の燃料特性については、焼却プロセスで円滑に処理することを目的として、従来から水分、可燃分、元素組成および発熱量などが測定されてきた。都市ごみについては、各都市の焼却処理場で定期的に測定がなされており、その結果が報告されている。⁴⁾⁵⁾⁶⁾また、都市ごみを紙類、厨芥類、プラスチック類などの7~8種類の組成に分類し、各組成別に測定を行った結果も報告されている。⁷⁾⁸⁾下水汚泥の燃料特性については、近藤、大宮および平岡らによって詳しく研究されている。⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾しかし、従来から行われてきた燃料特性に関する測定は焼却プロセスの設計および維持・管理を目的として行われたものであり、熱分解プロセスの研究開発を目的とした場合には都市ごみの分類法および測定項目に不十分な点がある。また、現在、これらの測定法が統一されていないことから、燃料特性を同じ基準で比較できないという点にも問題がある。

そこで、本研究では都市ごみを構成する約50種類の可燃物と下水汚泥を試料として、水分、可燃分、灰分、揮発分、固定炭素、元素組成および発熱量の測定を行い、これらの物質の燃料特性について熱分解プロセスで処理を行う観点から検討した。

2.2.2 実験方法

(1) 供試試料

本研究では、都市ごみ細組成調査を行った結果などを参考として、一般に都市ごみを構成すると考えられる47種類の可燃物を選び試料とした。このうち39種類の物質は、ごみとして家庭から廃棄された直後の段階で採取したものであり、8種類はごみ焼却場のごみピットから採取したものである。下水汚泥は、脱水の前処理方法、脱水方法の異なる3種類の脱水ケーキ（石灰塩鉄薬注－真空脱水汚泥、熱処理－加圧脱水汚泥、高分子薬注－遠心脱水汚泥）を選び試料とした。

(2) 測定方法

(a) 工業分析法

都市廃棄物の水分、可燃分、灰分、揮発分、固定炭素の測定法については、測定試料の種類、測定の目的などによって種々の方法が提案されており、統一されていない。一般には、石炭などの固体燃料を測定する工業分析法¹³⁾¹⁴⁾に従って測定されるが、汚泥のように固定炭素が少なく灰分が多い試料に対しては、温度、時間などの加熱灰化の条件および炭酸塩などの無機物の揮散に対する補正方法についていくつかの提案がなされている。^{9)~11)} 本研究では、工業分析法¹³⁾¹⁴⁾、燃料分析試験法¹⁵⁾、下水道試験法¹⁶⁾、東京都のごみ分析手法などを参考として、以下に示す方法で測定を行った。

水分は、試料を磁製皿に入れ、熱風乾燥器で105℃、2時間乾燥した前後の重量変化より次式で算出した。

$$\text{水分（湿基準％）} = \frac{\text{乾燥前試料重量（g）} - \text{乾燥後試料重量（g）}}{\text{乾燥前試料重量（g）}} \times 100 \quad (2.1)$$

可燃分、灰分は乾燥し粒径1mm以下に粉碎した試料を磁製皿に入れ、電気炉で800±10℃、2時間熱灼した前後の重量変化より次式で算出した。また、下水汚泥については下水道試験法で行っているように、加熱後、炭酸アンモニウム溶液を加えることにより、炭酸塩の分解による減量に対する補正を行った。

$$\text{灰分（乾基準％）} = \frac{\text{熱灼後の残量（g）}}{\text{乾燥試料量（g）}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{灰分（湿基準％）} = \text{灰分（乾基準％）} \times \left(1 - \frac{\text{水分（湿基準％）}}{100}\right) \quad (2.3)$$

$$\text{可燃分（乾基準％）} = 100 - \text{灰分（乾基準％）} \quad (2.4)$$

$$\text{可燃分（湿基準％）} = 100 - \text{水分（湿基準％）} - \text{灰分（湿基準％）} \quad (2.5)$$

揮発分、固定炭素は、乾燥し粒径1～2mmに粉碎した試料を容量約10cm³の蓋付磁製ルツボに入れ、タテ型管状電気炉で925±20℃、7分間加熱した前後の重量変化より次式で算出した。

$$\text{揮発分（乾基準％）} = \frac{\text{乾燥試料重量（g）} - \text{加熱後の残量（g）}}{\text{乾燥試料重量（g）}} \quad (2.6)$$

$$\text{揮発分（可燃分基準％）} = \frac{\text{揮発分（乾基準％）}}{\text{可燃分（乾基準％）}} \times 100 \quad (2.7)$$

$$\text{固定炭素（乾基準％）} = 100 - \text{灰分（乾基準％）} - \text{揮発分（乾基準％）} \quad (2.8)$$

$$\text{固定炭素（可燃分基準％）} = 100 - \text{揮発分（可燃分基準％）} \quad (2.9)$$

(b) 元素組成測定法

乾燥試料を粒径1mm以下に粉砕し、炭素、水素、窒素元素の含有率を柳本製作所製CHN コーダ MT-2 型を用いて測定した。

(c) 発熱量測定法

乾燥試料を粒径1mm以下に粉砕し、高位発熱量を島津製作所製燃研式ボンブ熱量計CA-3 型を用いて測定した。

2.2.3 測定結果と考察

(1) 工業分析

本研究では、都市廃棄物の水分、可燃分、灰分の測定結果を3成分値、これに揮発分、固定炭素を加えた測定結果を工業分析値と呼ぶ。工業分析値は従来から石炭などの固体燃料を乾留、燃焼などに工業的に利用する際の目安となる性状を表わすものとして利用されてきた。都市廃棄物を焼却プロセスおよび熱分解プロセスで処理する際には、減量率、ガス、残渣などの生成量などに関する概略値を知るための目安となる。表 2.1、表 2.3 に一般家庭および都市ごみ焼却処理場ピットで採取した都市ごみを構成する代表的な可燃物および3種類の下汚泥脱水ケーキの工業分析値を示す。また、参考として表 2.2 に都市ごみ焼却場で採取した都市ごみ組成別の3成分値を示す。

都市ごみを構成する物質の3成分値は表 2.1、表 2.2 に示すように様々であり、これらの集合体である都市ごみの3成分値は各物質の構成比（都市ごみ組成）によって変化する。我国の都市ごみの3成分値は、水分 40～60％、可燃分 30～40％、灰分 10～20％となっている。このうち、都市ごみを焼却および熱分解プロセスで処理する場合に問題となるのは水分である。表 2.1 に示した一般家庭で採取した物質の測定結果によると、厨芥類の水分は 70～80％と非常に多くなっているが、他の物質の水分は 10％以下である。しかし、表 2.1、表 2.3 に示した焼却処理場で採取した物質の測定結果では、厨芥以外の物質の水分も多くなっている。したがって、都市ごみの水分の大部分は厨芥によってもたらされるものであるが、排出源から収集、運搬および貯留される過程で紙や繊維などの吸湿性のある物質へ移行するものと考えられる。表 2.2 に示した結果によると可燃物の乾基準の可燃分は 85～95％、灰分は 5～10％である。したがって、都市ごみ灰分の大部分は、金属、ガラス、土砂などの不燃物であると考えられる。

下水汚泥脱水ケーキの3成分値は、水分 60～80％、乾基準の可燃分 50～80％、灰分 20～50％であり、都市ごみと比較すると水分、灰分が多いことを特徴としている。これらの値は、流

入下水の水質，排水処理方法，脱水までの前処理工程（石灰塩鉄薬注，高分子凝集剤薬注，熱処理，消化）と脱水方法（真空ろ過脱水，遠心分離脱水，ロール圧搾脱水，加圧ろ過脱水など）の組み合わせによって異なるが，この問題は本研究の主旨ではないので詳述は省略する。

揮発分は，可燃分のうち熱分解揮発化し燃焼過程では炎燃焼する分である。固定炭素は揮発せずに残留し燃焼過程ではおき燃焼する分である。したがって，熱分解プロセスでは揮発分は廃棄物の減量率およびガス・タールの生成量を，固定炭素はチャーの生成量を推定する上で重要な値となる。

表 2.2 に示した結果によると，紙類，厨芥類，草木類などのバイオマスの可燃分基準の揮発分は 85 ～ 90 %，固定炭素は 10 ～ 15 % である。また，プラスチックを原料とするほとんどの物質は，固定炭素が少ない。したがって，我国の平均的な都市ごみの可燃分基準の揮発分は約 90 %，固定炭素は約 10 % であると推定される。

一方，下水汚泥脱水ケーキの可燃分基準の固定炭素は 2 ～ 10 % であり，前述した都市ごみを構成するバイオマスよりも少ない。また，大宮らが指摘しているように測定結果は汚泥の種類によって変動し，¹⁰⁾ 石灰薬注汚泥のような灰分の多い試料の固定炭素は特に少なくなっている。この原因として，灰分の多い試料では，炭酸塩などが分解することにより固定炭素が実際よりも低く算出されたり，灰分中のアルカリ塩や金属の触媒作用によって測定時に固定炭素のガス化が促進されることなどが考えられる。したがって，下水汚泥の固定炭素の測定に対しても，可燃分，灰分の測定と同様に炭酸アンモニウム溶液を添加する補正方法が必要であると考えられるが，これについてはさらに検討する必要がある。

これらの結果から，都市廃棄物は可燃分の多くが揮発分であり，固定炭素は少ないという燃料特性を有しており，熱分解プロセスによっても十分に減量化を行うことが可能であると考えられる。

表 2.1(1) 都市固形廃棄物の 3 成分値(湿基準)

表 2.1(2) 都市固形廃棄物の 3 成分値(湿基準)

単位: wt%

試料	水分	可燃分	灰分
紙類	新聞紙	8.9	89.0
	ボール紙	8.1	83.6
	ダンボール紙	7.6	89.4
	広告紙	5.2	71.7
	包装紙	7.5	91.9
	ノート	6.3	86.0
	チリ紙	6.8	88.4
	牛乳パック	5.8	94.0
	新聞紙*	30.2	68.4
	ボール紙*	30.2	66.0
厨芥	ダンボール*	30.2	67.4
	包装紙*	30.2	68.3
	植物性厨芥	76.2	22.7
	動物性厨芥	66.2	32.1
繊維類	残飯	48.9	50.7
	厨芥	69.6	27.5
	木綿	4.6	95.3
	毛糸	7.9	91.2
草木皮革	ナイロン	2.4	97.4
	アクリル	1.4	98.5
	ポリエステル	1.0	98.7
	草木	34.5	61.0
	木	34.5	65.2
	サイフ	11.2	87.9
	ベルト	12.8	85.7

* ごみ焼却場で採取した試料

単位: wt%

試料	水分	可燃分	灰分
ゴム	タイヤ	0.9	97.5
	ホース	1.3	71.7
	輪ゴム	0.8	96.9
プラスチック類	ビニール袋	0.3	99.5
	ごみ袋	0.1	99.2
	タライ	0.1	99.5
	ごみ箱	0.4	99.3
	菓子袋	1.9	97.7
	乳酸飲料容器	0.3	99.6
	食品容器	0.5	98.9
	発泡トレイ	1.0	98.1
	玩具	0.4	99.5
	洗剤容器	0.6	99.3
	サランラップ	0.3	99.6
	しょう油容器	0.4	99.5
	レトルト食品袋	0.3	84.4
	ビール樽(内)	0.2	99.7
	ビール樽(外)	0.3	99.6
汚泥	スポンジ	6.4	89.8
	ビニール袋*	24.1	74.1
	ごみ袋*	24.1	71.3
	発泡トレイ*	24.1	74.6
	石灰薬注汚泥	82.8	9.8
	熱処理汚泥	60.8	28.7
	高分子薬注汚泥	80.7	16.3

* ごみ焼却場で採取した試料

表 2.2 都市ごみ組成別の 3 成分値 (湿基準)^⑧

単位: wt%

	水分	可燃分	灰分
紙	35.5	58.4	6.1
植物性厨芥	78.2	16.2	5.6
動物性厨芥	59.2	23.5	17.4
残飯	53.4	43.6	3.0
木竹	30.1	65.9	4.0
繊維	28.3	66.9	4.8
皮革	22.3	67.7	10.0
ゴム	6.4	76.6	17.0
プラスチック	16.8	74.3	17.0
金属	7.8	0.0	92.2
陶磁器	3.0	0.0	97.0
ガラス	1.2	0.0	98.8
可燃性細塵	49.8	25.5	24.7
不燃性細塵	33.1	19.9	47.0

表 2.3(1) 都市固形廃棄物の工業分析値
(乾基準および可燃分基準)

単位: wt%

試	料	可熱分	灰 分	揮 発 分	固定炭素
紙	新聞紙	97.7	2.3	86.4(88.4)	11.3(11.6)
	ボール紙	91.0	9.0	80.2(88.1)	10.8(11.9)
	ダンボール紙	96.7	3.3	86.2(89.1)	10.5(10.9)
	広告紙	75.6	24.4	69.2(91.6)	6.4(8.4)
	包装紙	99.4	0.6	90.9(91.4)	8.5(8.6)
類	ノート紙	91.8	8.2	84.1(83.9)	7.7(11.1)
	ちり紙	99.8	0.2	93.8(94.0)	6.0(6.0)
	牛乳パック	99.8	0.2	91.5(91.7)	8.3(8.3)
	新聞紙*	98.0	2.0	86.8(88.6)	11.2(11.4)
	ボール紙*	94.6	5.4	88.6(88.4)	11.0(11.6)
厨 芥	ダンボール*	96.5	3.5	85.8(88.9)	10.7(11.1)
	包装紙*	97.9	2.1	89.2(91.1)	8.7(8.9)
	植物性厨芥	95.2	4.8	80.7(84.8)	14.5(15.2)
	動物性厨芥	95.0	5.0	87.9(92.5)	7.1(7.5)
	残飯	99.2	0.8	87.3(88.0)	11.9(12.0)
織 維 類	厨 芥	90.6	9.4	74.9(82.7)	15.7(17.3)
	木綿	99.7	0.3	93.1(93.4)	6.6(6.6)
	毛糸	99.0	1.0	87.0(87.9)	12.0(12.1)
	ナイロン	99.8	0.2	99.6(99.8)	0.2(0.2)
	アクリル	99.9	0.1	83.3(83.4)	16.6(16.6)
草 木 皮 革	ポリエステル	99.7	0.3	96.4(96.7)	3.3(3.3)
	草	93.1	6.9	79.1(85.0)	14.0(15.0)
	木	99.5	0.5	82.8(83.2)	16.7(16.8)
	サイフ	93.5	6.5	75.8(81.1)	17.7(18.9)
	ベルト	98.3	1.7	79.9(81.3)	18.4(18.7)

*ごみ焼却場で採取した試料
()内は可燃分基準

表 2.3(2) 都市固形廃棄物の工業分析値
(乾基準および可燃分基準)

単位: wt%

試	料	可熱分	灰 分	揮 発 分	固定炭素
ゴ ム	タイヤ	98.4	1.6	62.8(63.8)	35.6(36.2)
	ホース	72.6	27.4	59.0(81.3)	13.6(18.7)
	ゴム	97.7	2.3	96.2(98.5)	1.5(1.5)
	ビニール袋	99.8	0.2	98.7(98.9)	1.1(1.1)
	ごみ袋	99.3	0.7	99.2(99.9)	0.1(0.1)
ア	タラシ	99.6	0.4	99.4(99.8)	0.2(0.2)
	ごみ箱	99.7	0.3	99.6(99.7)	0.1(0.3)
	菓子袋	99.6	0.4	98.0(98.4)	1.6(1.6)
	乳酸飲料容器	99.9	0.1	99.1(99.2)	0.8(0.8)
	食品容器	99.4	0.6	97.2(97.8)	2.2(2.2)
ス	発泡トレイ	99.1	0.9	98.1(99.0)	1.0(1.0)
	玩具	99.9	0.1	99.5(99.6)	0.4(0.4)
	洗剤容器	99.9	0.1	91.1(91.2)	8.8(8.8)
	サランラップ	99.9	0.1	77.7(77.8)	22.2(22.2)
	しょう油容器	99.9	0.1	95.8(95.9)	4.1(4.1)
ク 類	レトルト食品袋	84.7	15.3	81.8(96.9)	2.9(3.1)
	ビニール樽(内)	99.9	0.1	96.0(96.1)	3.9(3.9)
	ビニール樽(外)	99.9	0.1	99.2(99.3)	0.7(0.7)
	スポンジ	96.1	3.9	86.2(89.7)	9.9(10.3)
	ビニール袋*	97.6	2.4	97.3(99.7)	0.3(0.3)
汚 泥	ごみ袋*	93.9	6.1	93.7(99.8)	0.2(0.2)
	発泡トレイ*	98.3	1.7	96.6(89.3)	1.7(1.7)
	石灰薬往汚泥	57.0	43.0	55.9(98.1)	1.1(1.9)
	熱処理汚泥	47.2	52.8	45.9(97.2)	1.3(2.8)
	高分子薬注汚泥	84.6	61.3	61.3(88.6)	7.9(11.4)

*ごみ焼却場で採取した試料
()内は可燃分基準

(2) 元素組成

都市廃棄物の元素組成は、廃棄物の成分を推定する上で、また、熱分解プロセスの物質収支を計算する上で重要な値である。さらに後述するように、元素組成は発熱量や熱分解ガス組成と密接に関連している。

各物質の元素組成の測定結果を表 2.4 に示す。本研究では硫黄および塩素の測定を行わず、可燃分量から CHN コードで測定した炭素、水素、窒素元素の合計量を差し引いたものを酸素・その他元素量とした。また、東京都清掃研究所で行われた都市ごみ組成別の元素組成の測定結果⁷⁾を表 2.5 に示す。

表 2.4 に示した結果を見ると、紙類、厨芥類、草木類などのバイオマスの可燃分基準の元素組成は類似しており、炭素 45～55 %、水素 5.5～7.5 %、窒素 0～8 %、酸素・その他 30～50 % である。このうち、紙類はセルロース（炭素：44.4 %、水素：6.2 %、酸素：49.4 %）を主成分とするが、他の物質はセルロースおよびその他の炭水化物、たんぱく質、脂質などの多くの成分によって構成されている。^{19) 20)} 一般に、たんぱく質量の概略値は窒素量に窒素－たんぱく質換算係数²⁰⁾（＝6.25）を乗じて計算される。²⁰⁾ また、ごみ焼却場で採取した紙の窒素含有率は家庭からの排出時に採取したものよりも高く、集収・運搬および貯留の過程で厨芥からの水分移動に伴って窒素化合物も移動すると考えられる。

プラスチック類は種類が多く、また、外見などから原料の成分を知ることが困難であるが、元素組成からある程度推定することができる。元素組成から各プラスチック類の原料を推定した結果を表 2.6 に示す。この結果から、都市ごみとして廃棄されるプラスチック類の多くは単一の原料で構成されており、原料の多くはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエステル（PET）などの熱可塑性プラスチックであり、フェノール樹脂やユリヤ樹脂などの熱硬化性プラスチックは少ないと考えられる。なお、プラスチック処理促進協会が船橋市および堺市などで行った都市ごみ中プラスチック類の調査では、プラスチック類の約 95 % は PE、PP、PS、PVC 製品であるという結果を得ている。

下水污泥脱水ケーキの元素組成の測定結果は、従来から近藤、大宮らによって報告されている可燃分基準の結果（炭素：45～50 %、水素：6～7 %、窒素：5～8 %、硫黄：1～2 %^{9) 10)}）とよく一致している。下水污泥の成分は炭水化物、たんぱく質および脂質などであることが知られているが、^{10) 17)} 窒素量とたんぱく質換算係数から計算すると、可燃分の約 40 % はたんぱく質であると推定される。

表 2.4 (1) 都市固形廃棄物の元素組成 (乾基準および可燃基準)

単位: wt%

試料	灰分	C	H	N	O・その他
紙					
新聞紙	2.3	47.9(49.0)	6.1(6.2)	0.3(0.3)	43.4(44.5)
ダンボール紙	9.0	42.8(47.0)	6.1(6.7)	0.4(0.4)	41.7(45.8)
広告紙	3.3	44.2(45.7)	6.1(6.3)	0.6(0.6)	45.8(47.4)
包装紙	24.4	33.8(44.7)	5.1(6.7)	0.4(0.6)	36.3(48.0)
ノリ	0.6	43.7(44.0)	6.3(6.3)	0.3(0.3)	49.1(49.4)
ちり紙	8.2	40.7(44.3)	6.0(6.5)	0.4(0.4)	44.7(48.8)
牛乳パック	0.2	43.2(45.6)	6.5(6.9)	1.5(1.7)	43.6(46.0)
新聞紙*	0.2	44.4(44.5)	7.0(7.0)	0.2(0.2)	48.2(48.3)
ボール紙*	2.0	45.7(46.6)	5.7(5.8)	1.2(1.2)	45.4(46.4)
ダンボール*	5.4	43.8(46.3)	5.9(6.2)	1.1(1.2)	43.8(46.3)
包装紙*	3.5	44.3(46.4)	5.9(6.1)	1.7(1.8)	44.1(45.7)
植物性厨芥	2.1	43.7(44.6)	5.8(5.9)	1.4(1.4)	47.0(48.1)
動物性厨芥	4.8	44.1(46.3)	6.0(6.3)	2.5(2.6)	42.6(44.8)
残飯	5.0	50.4(53.1)	7.4(7.8)	7.2(7.6)	30.0(31.6)
厨芥	0.8	43.3(43.6)	6.5(6.6)	2.5(2.5)	46.9(47.3)
木綿	9.4	44.3(48.9)	6.1(6.7)	3.2(3.5)	37.0(40.9)
繊維	0.8	44.9(45.3)	6.7(6.8)	0.0(0.0)	47.6(48.0)
毛糸	1.0	47.9(48.4)	6.8(6.9)	14.1(14.2)	30.2(30.5)
ナイロン	0.2	61.1(61.2)	9.8(9.8)	11.9(11.9)	17.0(17.1)
アクリル	0.1	65.1(65.2)	5.8(5.8)	23.3(23.3)	5.7(5.7)
ポリエステル	0.1	62.0(62.1)	4.1(4.1)	0.4(0.4)	33.4(33.4)
草	6.9	44.3(47.6)	6.2(6.6)	2.1(2.3)	40.5(43.5)
木	0.5	48.9(49.1)	6.0(6.0)	1.0(1.0)	43.6(43.8)
皮	6.5	52.0(55.6)	6.2(6.6)	8.1(8.7)	27.2(29.1)
革	1.7	53.6(54.5)	6.4(6.5)	8.6(8.7)	29.7(30.2)

*ごみ焼却場で採取した試料 () 内は可燃基準

表 2.4 (2) 都市固形廃棄物の元素組成 (乾基準および可燃基準)

単位: wt%

試料	灰分	C	H	N	O・その他
紙					
新聞紙	1.6	87.2(88.6)	6.8(6.9)	0.2(0.2)	4.2(4.3)
ダンボール紙	27.4	59.5(82.0)	6.5(9.0)	0.7(1.0)	5.9(8.0)
広告紙	2.3	78.4(80.2)	10.6(10.9)	1.0(1.0)	7.7(7.9)
包装紙	0.2	83.1(83.3)	13.1(13.1)	0.2(0.2)	3.4(3.4)
ノリ	0.7	83.7(84.3)	13.5(13.6)	0.1(0.1)	2.0(2.0)
ちり紙	0.4	84.7(85.0)	14.2(14.3)	0.4(0.4)	0.3(0.3)
牛乳パック	0.1	85.1(85.0)	14.4(14.4)	0.4(0.4)	0.0(0.0)
新聞紙*	0.4	81.4(81.7)	14.2(14.3)	1.2(1.2)	2.8(2.8)
ボール紙*	0.1	90.9(91.0)	7.7(7.7)	0.7(0.7)	0.6(0.6)
ダンボール*	0.6	90.7(91.2)	7.9(7.9)	0.5(0.5)	0.3(0.3)
包装紙*	0.9	89.5(90.3)	7.5(7.6)	0.5(0.5)	1.6(1.6)
植物性厨芥	0.1	89.7(89.8)	9.8(9.8)	0.1(0.1)	0.3(0.3)
動物性厨芥	0.1	45.2(45.2)	5.6(5.6)	0.3(0.3)	51.2(51.1)
残飯	0.1	29.0(29.0)	2.8(2.8)	0.0(0.0)	68.1(68.0)
厨芥	0.1	62.1(62.2)	4.1(4.1)	0.1(0.1)	33.6(33.6)
木綿	15.3	68.2(80.5)	11.0(13.0)	0.1(0.1)	5.4(6.4)
繊維	0.1	62.6(62.7)	4.2(4.2)	0.0(0.0)	33.1(33.1)
毛糸	0.1	83.5(83.6)	14.2(14.2)	0.0(0.0)	2.2(2.2)
ナイロン	3.9	55.7(58.0)	8.0(8.3)	5.6(5.8)	26.8(27.9)
アクリル	2.4	81.9(83.9)	13.3(13.7)	0.9(0.9)	1.5(1.5)
ポリエステル	6.1	81.3(86.6)	11.6(12.3)	0.9(0.9)	0.2(0.2)
草	1.7	89.7(91.3)	7.7(7.8)	0.8(0.8)	0.1(0.1)
木	43.0	28.0(49.1)	4.5(7.9)	4.0(7.0)	20.5(36.0)
皮	52.8	27.4(58.1)	4.1(8.7)	3.0(6.4)	12.7(26.8)
革	15.4	44.2(22.2)	6.4(7.6)	5.6(6.6)	28.4(33.6)

*ごみ焼却場で採取した試料 () 内は可燃基準

表 2.5 都市ごみ組成別元素組成 (乾基準)

単位: wt%

	灰分	C	H	N	O・その他	S		Cl	
						揮発性	残留性	揮発性	残留性
紙	7.89	42.11	6.03	0.34	43.27	0.04	0.06	0.22	0.04
厨芥	13.46	42.02	5.98	2.66	34.54	0.13	0.13	0.12	0.95
繊維・草木	9.37	45.60	5.83	1.93	36.68	0.10	0.07	0.26	0.16
プラスチック	5.23	71.71	10.64	0.59	7.42	0.06	0.03	3.68	0.34
ゴム・皮革									

表 2.6 プラスチックの種類

	元素組成 (wt%)	構 造 式	試 料
ポリエチレン (PE)	C : 85.7 H : 14.3	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	ビニール袋 ごみ袋 タライ ごみ箱 菓子袋 生ビール樽外側
ポリプロピレン (PP)	C : 85.7 H : 14.3	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	乳酸飲料容器 ラーメン容器 発泡トレイ 玩具
ポリスチレン (PS)	C : 92.3 H : 7.7	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \phi & \text{H} \end{array} \right]_n$	洗剤容器 パイプ
ポリ塩化ビニル (PVC)	C : 38.4 H : 4.8 Cl : 56.8	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{Cl} & \text{H} \end{array} \right]_n$	しょう油容器 生ビール樽内側
ポリエステル (PET)	C : 62.5 H : 4.2 O : 33.3	$\left[-\text{C}-\phi-\text{C}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}-\text{O}- \right]_n$	サランラップ
ポリ塩化ビニリデン (PCVD)	C : 24.7 H : 2.1 Cl : 73.2	$\left[\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{Cl} & \text{H} \end{array} \right]_n$	

(3) 発 熱 量

発熱量は、各物質の燃料特性を把握する上で最も重要な値である。また、熱分解プロセスの熱収支の計算および熱回収効率の評価をする際に不可欠な値である。一般に、発熱量には、燃焼によって発生する水分が凝縮した状態を基準とする高位発熱量と、水蒸気の潜熱を最初から除外しておく低位発熱量があるが、ボンブ熱量計で測定した値は高位発熱量である。低位発熱量 H_u kcal/kg は高位発熱量を H_o kcal/kg , 水素元素含有率を $h\%$, 水分を $w\%$ とすると次式で計算される。

$$H_u = H_o - 6 (9h + w) \quad (2.10)$$

ボンブ熱量計で測定した各物質の乾基準の高位発熱量を表 2.7 に示す。また、測定した各物質の工業分析値、元素組成から (2.10) 式を用いて計算した乾基準の低位発熱量、可燃分基準の低位発熱量および湿基準の低位発熱量の結果を同じく表 2.7 に示す。

乾基準の発熱量は灰分量によって変化するので、各物質の可燃分基準の高位発熱量を比較すると紙類、厨芥類、草木および下水汚泥脱水ケーキなどのバイオマスでは4200～6000 kcal/kgである。一方、合成繊維、ゴム類およびプラスチック類などの発熱量は高く7000～11000 kcal/kgとなっている。ただし、PVCおよび最近になって生産・廃棄量が急増しているPET製品の発熱量は低く約5500 kcal/kgである。

一方、各物質の湿基準の低位発熱量は、廃棄物を焼却および熱分解プロセスで処理する場合に必要な水分の蒸発潜熱を差し引いてあり、各物質の燃料的価値を示す実用的な指標となる。表2.7に示す結果から、水分が多い厨芥類および下水汚泥脱水ケーキの低位発熱量は極めて低いために、熱収支の面から熱分解プロセスでエネルギーを回収することは無理であるが、その他の物質の発熱量は高く、エネルギー回収を目的とした熱分解プロセスの原料として充分に利用できると考えられる。また、これらの物質の集合体である都市ごみの発熱量は、組成が場所や季節などによって異なるために変化するが、我国の都市ごみの湿基準低位発熱量は800～1,800 kcal/kg程度である。

上に述べてきたように、現在、固形有機物発熱量の測定方法は試料を直接ボンブ熱量計で測定する方法が誤差も少なく最も優れていると考えられるが、固形有機物の強熱減量、元素組成などの他

表 2.7 (1) 都市固形廃棄物の発熱量

単位: kcal/kg

試料	乾基準 高位 発熱量	乾基準 低位 発熱量	可燃分 高位 発熱量	湿基準 低位 発熱量
紙類				
新聞紙	4,616	4,287	4,691	3,852
ボール紙	4,093	3,764	4,498	3,410
ダンボール紙	4,272	3,943	4,418	3,597
広告紙	3,060	2,785	4,048	2,609
包装紙	4,504	4,164	4,532	3,807
ノート	3,913	3,589	4,262	3,325
ちり紙	4,296	3,945	4,532	3,636
牛乳パック	4,471	4,093	4,480	3,821
新聞紙*	4,520	4,212	4,612	2,938
ボール紙*	4,216	3,897	4,457	2,718
ダンボール*	4,352	4,033	4,442	2,813
包装紙*	4,415	4,102	4,510	2,861
厨芥類				
植物性厨芥	4,304	3,980	4,521	490
動物性厨芥	5,710	5,310	6,011	1,398
残飯	4,170	3,819	4,204	1,658
厨芥*	4,364	4,035	4,817	809
繊維類				
木綿	4,146	3,784	4,179	3,583
毛糸	5,898	5,331	5,756	4,862
ナイロン	7,368	6,839	7,383	6,660
アクリル	7,116	6,803	7,123	6,699
ポリエステル	5,473	5,252	5,478	5,193
草木				
草	4,603	4,268	4,944	2,589
木	4,753	4,429	4,777	2,694
皮革				
サイフ	5,670	5,335	6,064	4,670
ベルト	5,659	5,313	5,757	4,556

*ごみ焼却場で採取した試料

表 2.7 (2) 都市固形廃棄物の発熱量

単位: kcal/kg

試料	乾基準 高位 発熱量	乾基準 低位 発熱量	可燃分 高位 発熱量	湿基準 低位 発熱量
ゴミ				
タイヤ	8,710	8,343	8,852	8,262
ホース	7,293	6,942	10,045	6,844
輪ゴム	9,907	9,335	10,140	9,823
プラスチック類				
ビニール袋	10,748	10,041	10,770	10,009
ごみ袋	10,964	10,235	11,008	10,224
タライ	11,046	10,279	11,090	10,268
ごみ箱	11,074	11,825	11,085	10,253
菓子袋	10,943	10,176	10,987	9,971
乳酸飲料容器	9,886	9,470	9,896	9,440
食品容器	9,995	9,568	10,055	9,518
発泡トレイ	9,661	9,256	9,749	9,157
玩具	9,576	9,047	9,586	9,008
洗剤容器	5,577	5,275	5,585	5,538
しょう油容器	5,464	5,243	5,469	5,219
レトルト食品袋	8,356	8,134	9,865	8,354
ビール樽(内)	5,479	5,252	5,484	5,240
ビール樽(外)	10,857	10,090	10,868	10,069
スポンジ	5,493	5,061	5,716	4,699
ビニール袋*	10,523	9,805	10,782	7,441
ごみ袋*	10,359	9,733	11,032	7,386
発泡トレイ*	9,525	9,109	9,690	7,217
汚泥				
石灰薬注汚泥	3,134	2,891	5,498	0
熱処理汚泥	2,997	2,776	6,350	723
高分子薬注汚泥	4,869	4,523	5,755	389

*ごみ焼却場で採取した試料

の分析値から推定する方法もいくつか提案されている。このなかで、特に元素組成から発熱量を推算する方法は、第6章で述べるような熱分解プロセスの物質・熱収支を解析する場合などに重要であるので、実験結果から検討を加えた。

元素組成から発熱量を推算する方法は、従来から石炭等の固形燃料を対象として研究されてきており、多くの推算式が提案されてきている。^{15) 22)}これらの式は炭素、水素、硫黄および一酸化炭素の基本的な燃焼熱と、元素の化学結合状態を考慮して導かれたもので、以下に列挙する推算式が比較の実測値とよく合うといわれている。

Dulong の式¹⁵⁾

$$H_0 = 8,100c + 34,250 \left(h - \frac{1}{8}o\right) + 2,250s \quad (2.11)$$

Sumegi の式¹⁵⁾

$$H_0 = 8,100 \left(c - \frac{3}{8}o\right) + 34,500 \left(h - \frac{o}{16}\right) + 2,500s \quad (2.12)$$

Scheurer - Kestner²²⁾ の式

$$H_0 = 8,100 \left(c - \frac{3}{4}o\right) + 34,500h + 2,250s + 5,700 \times \frac{3}{4}o \quad (2.13)$$

Steuer の式²²⁾

$$H_0 = 8,100 \left(c - \frac{3}{8}o\right) + 5,700 \times \frac{3}{8}o + 34,500 \left(h - \frac{o}{16}\right) + 2,500s \quad (2.14)$$

ここで H_0 は高位発熱量 (kcal/kg) , c , h , o , s は単位試料量当りの炭素、水素、酸素、硫黄含有率 (kg/kg) である。

そこで、まず都市廃棄物を構成する固形有機物の主成分であるセルロース、たんぱく質、および各種プラスチックに対するこれらの発熱量推定式の適応性を検討するために、元素組成が高い精度で知られているロ紙セルロース、アルブミンおよびPE, PP, PS, PETの各プラスチックペレットの発熱量を測定し、測定値と各式による推定値の比較を行った。その結果を表2.8に示す。この結果を見ると、酸素含有率の高いセルロース、アルブミンおよびPETについては、高月が指摘したように⁸⁾ Steuer の式が実測値と最もよく一致することがわかる。Steuerの式は試料中の酸素の半分が H_2O として、他の半分がCOとして存在すると仮定したものであり、酸素が全て H_2O として存

表 2.8 発熱量の推算式と実測値

単位: kcal/kg

試料	元素組成 (wt%)	Dulong式	Sumegi式	Scheurer-Kestner式	Steuer式	実測値
セルロース	C: 44.4, H: 6.2, O: 49.4	3,604	3,170	4,831	4,226	4,180
アルブミン	C: 50.7, H: 7.5, O: 27.3	5,546	5,317	6,220	5,897	5,670
ポリエチレン	C: 85.7, H: 14.3	11,840	11,875	11,840	11,875	11,190
ポリプロピレン	C: 85.7, H: 14.3	11,840	11,875	11,840	11,875	11,161
ポリスチレン	C: 92.3, H: 7.7	10,114	10,113	10,114	10,133	10,057
ポリエステル	C: 62.5, H: 4.2, O: 33.3	5,075	4,782	5,901	5,494	5,472

在すると仮定したDulongの式、全てCOOHの形で存在すると仮定したSümegeiの式、全てCOの形で存在すると仮定したScheurer-Kestnerの式よりも妥当性があるものと考えられる。しかし、炭素および水素含有率が極めて高い他の3種類のプラスチックでは、いずれの推算式の計算値も測定値よりも400～500 kcal/kg程度高くなっている。これは、炭素と水素が結合して主に鎖状高分子炭化水素の構造をしたプラスチックに対しては、炭素および水素が単体で存在するとする推算式の仮定に無理があることによると考えられる。なお、この差とプラスチックの熱分解反応熱との関係については第3章で述べている。

次に、都市廃棄物を構成する固形有機物の可燃分基準の高位発熱量について、表2.4に示した元素組成からSteuerの式を用いて推算した値と表2.7に示したボンブ熱量計を用いて測定した実測値の比較を行った。結果を図2.1に示す。この結果を見ると、前述したように物質によって計算値と実測値の差が大きいものもあるが、全般的によく一致していることがわかる。

このように、純物質および都市ごみを構成する物質を試料として元素組成値から発熱量を推算する方法を検討した結果、式

(2.14)のSteuerの式を用いた推算結果が最も実測値と合うことが判明した。したがって、高月が指摘したようにある程度の誤差を覚悟すれば、可燃物やその集合体である都市ごみの発熱量を元素組成から推定することができると考えられる。

2.3 都市固形廃棄物の熱分解^{1)～3)} 生成物特性

2.3.1 はじめに

都市廃棄物の熱分解特性としては、熱分解生成物の量、組成などの生成物に関する特性、熱分解速度に関する特性などがある。

このなかで、都市廃棄物を熱分解プロセスで処理する場合には生成物を燃料として利用することも目的としていることから、生成物特性を把握しておくことが特に重要であると考えられ、従来より都市ごみを構成する代表的な物質、模擬ごみおよび下水汚泥を試料とした熱分解生成物量および組成^{23)～28)}の測定が行われてきている。

しかし、実際に熱分解プロセスで都市廃棄物を処理する場合には、前段プロセスで廃棄物を生成物の特性に応じて分別する場合もあり、多種類の物質の生成物特性を把握しておく必要があるが、その目的のためには従来より測定されてきた物質の種類だけでは不十分である。また、同じ物質を

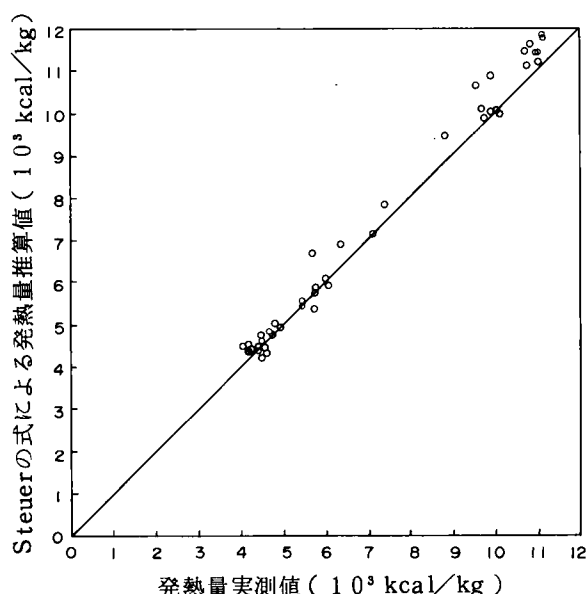


図 2.1 発熱量の推算値と実測値
(可燃分基準高位発熱量)

試料としても、熱分解実験条件が異なれば結果も異ってくるので、各物質の熱分解生成物特性に関する結果を同じ基準で比較することができない。

そこで、本研究では都市廃棄物を構成すると考えられる多種類の固形有機物を窒素ガス雰囲気下、同一温度条件で個別に熱分解し、熱分解ガス、残渣生成量およびガス組成などの熱分解生成物に関する特性について測定した。熱分解温度条件は、予備実験においてガス生成量が多かった 800℃とした。また、測定結果を変量としてクラスター分析を行い、熱分解生成物特性の類似性に基づく各物質の分類を行い、分類された各群（クラスター）ごとに物質の性状と熱分解生成物特性との関係および生成物の燃料特性について比較検討した。

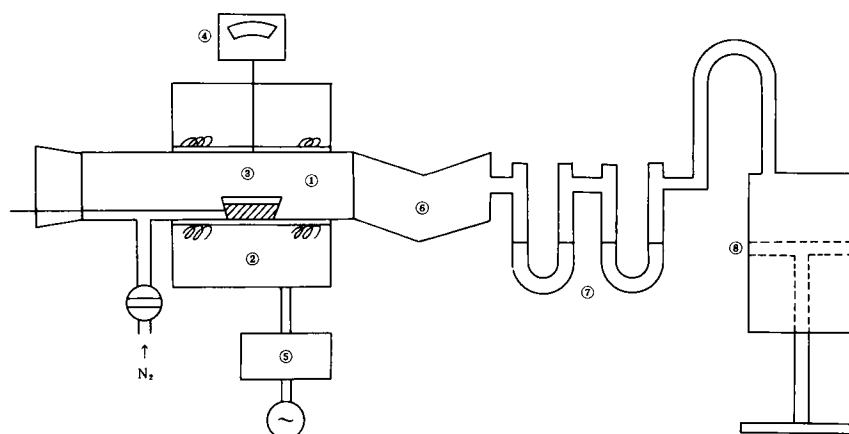
2.3.2 実験方法

(1) 供試試料

本研究では、2.2で述べた工業分析等の測定に用いたものと同じ可燃物質を1~2mmの粒径に粉碎乾燥したものを試料として実験に供した。

(2) 実験装置と実験方法

本実験で使用した熱分解装置のフローシートを図2.2に示す。この装置は外部から円筒型電気炉により加熱される26mm ϕ ×300mmの石英円筒反応管、パイレックス製のタール溜、U字管およびアルミニウム製のガス溜から構成されている。試料は石英製の試料皿に入れて反応管に供給される。熱分解温度は反応管上部にアルメロークロメル熱電対を設けて測定した。タール溜は熱分解によって発生する水蒸気の凝結を防ぐために、外部にリボンヒータを巻き120℃に保温した。U字管部には水分を捕集するために、塩化カルシウムを充填した。ガス溜はピストン部とシリンダー部により構成され、ガスはその間に捕集される。



- | | |
|----------|---------------------------|
| 1：石英製反応器 | 5：電源（スライダック） |
| 2：電気炉 | 6：タール溜 |
| 3：試料皿と試料 | 7：U字管（CaCl ₂ ） |
| 4：熱電対 | 8：ガス溜 |

図 2.2 熱分解実験装置のフローシート

ガス溜に捕集されたガスの分析は柳本ガスクロマトグラフィーG-80を用いて行った。使用カラムと検出器を表2.9に示す。残渣およびタール溜に捕集された液状物質の元素分析は柳本製CHNコーダMT-2を使用して行った。

熱分解実験は以下に述べる手順で行った。

- ① 反応管をあらかじめ窒素ガスで置換し、スライダックを調整して800℃に加熱しておく。
- ② 秤量した1～2gの試料を試料皿に入れ、温度が約80℃の炉外反応管内に放置し、試料中の空気も窒素ガスで置換しておく。
- ③ 反応管の温度条件が十分に安定した後、試料皿をすみやかに反応管中央部へ移動させ、熱分解を開始する。
- ④ 30分経過した後に、炉電源を切り試料皿を挿入前の低温度部に引き出す。また、十分に窒素ガスを流して反応管に残留している生成ガスを全てガス溜に移動させる。
- ⑤ ガス溜に捕集されたガス分析をガスクロマトグラフィーを用いて行う。
- ⑥ 試料皿の温度が80℃程度に低下した後にデシケータに移して放冷、乾燥して残渣重量を測定する。
- ⑦ 残渣およびタール溜に捕集された液状物質の一部の元素分析および発熱量測定を行う。

表2.9 ガスクロマトグラフィーの分析条件

測定ガス	カラム	検出器
CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆	ポラパックQ	FID
H ₂ , CO, N ₂	モレキュラシーブ5A	TCD
CO ₂	活性炭	TCD

2.3.3 実験結果と考察

(1) 熱分解生成成分特性に基づく都市固形廃棄物の分類

各物質の熱分解によって生成するガス、残渣（チャーと灰分）およびその他の生成物量の乾燥試料および試料可燃分に対する重量百分率を生成率として表2.10に示す。その他の生成物の生成率は、100%から熱分解ガス、残渣の生成率を差し引いたもので、多くの物質では水分およびタールなどの常温で液体状の物質の生成率に相当するものである。測定した生成ガスは、メタン（CH₄）、エチレン（C₂H₄）、エタン（C₂H₆）、プロピレン（C₃H₆）、水素（H₂）、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（CO₂）の7種類であるが、その他にプロパン（C₃H₈）、ブタン（C₄H₁₀）の生成が認められた。しかし、これらの生成量が少なかったためここでは無視した。各物質の生成ガス体積百分率、ガス生成量、生成ガス高位発熱量を表2.11に示す。

表2.10、表2.11に示した結果を見ると、都市廃棄物を構成する物質の熱分解生成物の生成率、生成ガス組成は物質ごとに異なっているが、これらの値が類似しているものも多く、類似性に基づい

表 2.10 (1) 都市廃棄物の熱分解生成物収支

試	料	ガ (wt%)	残 (wt%)	そ の 他 (wt%)
紙	新聞紙	35.5(36.3)	15.1(13.1)	49.4(50.6)
	ボール紙	36.7(40.3)	21.1(13.3)	42.2(46.4)
	ダボール紙	37.4(38.7)	16.3(13.4)	46.3(47.9)
	広告紙	29.5(39.0)	30.7(8.5)	39.8(39.0)
	包装紙	37.4(34.9)	12.2(11.7)	50.4(53.4)
	ノート紙	38.2(40.2)	11.4(6.7)	50.4(53.1)
	ちり紙	35.0(37.3)	15.5(10.9)	49.5(51.8)
	牛乳パック	39.1(39.2)	9.5(9.3)	51.4(51.5)
	新聞紙*	36.1(36.8)	18.0(16.3)	45.9(46.9)
	ボール紙*	39.0(41.2)	20.2(15.6)	40.8(43.2)
類	ダンボール*	36.6(37.9)	16.5(13.5)	46.9(48.6)
	包装紙*	39.3(40.1)	14.5(12.7)	46.2(47.2)
	植物性厨芥	26.2(27.5)	23.4(19.5)	50.4(53.0)
	動物性厨芥	29.5(31.1)	12.9(8.3)	57.6(60.6)
	残飯	36.4(36.7)	15.7(15.0)	47.9(48.3)
	厨芥*	23.9(26.4)	23.6(15.7)	52.5(57.9)
	木綿	40.1(40.3)	12.5(12.1)	47.4(47.6)
	毛糸	21.3(21.5)	15.5(14.6)	63.2(63.9)
	ナイロン	34.4(34.5)	1.8(1.6)	63.8(63.9)
	アクリル	12.6(12.6)	18.2(18.2)	69.4(69.4)
草	ポリエステル	27.6(27.7)	11.5(11.2)	60.9(61.1)
	草	23.1(24.8)	34.6(29.8)	42.3(45.4)
	木	37.2(37.4)	21.1(20.9)	41.7(41.7)
	皮	26.4(28.2)	26.2(21.1)	47.4(50.7)
	ベール	21.6(22.0)	21.4(20.0)	57.0(58.0)
	ト			

*ごみ焼却場で採取した試料
()内は可燃分基準値

表 2.10 (2) 都市廃棄物の熱分解生成物収支

試	料	ガ (wt%)	残 (wt%)	そ の 他 (wt%)
ゴミ	タイヤ	11.8(12.0)	42.7(41.8)	45.5(46.2)
	ホース	13.2(18.2)	40.4(17.9)	46.4(63.9)
	輪ゴム	11.7(12.0)	4.4(2.1)	83.9(85.9)
	ビニール袋	40.9(41.9)	0.8(0.6)	58.3(57.5)
	タライ	35.1(35.2)	0.9(0.5)	64.0(64.3)
	ごみ箱	37.3(37.4)	0.7(0.4)	62.0(62.2)
	菓子袋	31.8(31.9)	1.0(0.6)	67.2(67.5)
	乳酸飲料容器	7.0(7.0)	2.0(2.0)	91.0(91.0)
	食品容器	6.2(6.2)	2.2(1.5)	91.6(92.3)
	発泡トレイ	6.1(6.2)	2.1(2.0)	91.8(91.8)
チ	玩具	8.8(8.8)	2.8(2.7)	88.4(88.5)
	洗剤容器	12.6(12.7)	10.6(10.5)	76.8(76.8)
	サランラップ	0.5(5.1)	24.7(25.1)	74.8(69.8)
	しょう油容器	29.0(29.0)	12.5(12.4)	58.5(58.6)
	レトルト食品袋	31.6(37.3)	17.0(2.0)	51.4(60.7)
	スポンジ	18.4(19.1)	12.8(9.3)	68.8(71.6)
	ビニール袋*	33.9(34.7)	0.8(0.2)	65.3(65.1)
	ごみ袋*	36.9(38.4)	5.0(1.0)	58.1(60.6)
	発泡トレイ*	9.5(9.5)	2.8(2.7)	87.7(87.8)
	石灰薬注汚泥	14.8(26.0)	44.0(5.8)	41.2(68.2)
汚泥	熱処理汚泥	19.3(20.3)	57.6(10.2)	32.8(69.5)
	高分子薬注汚泥	19.9(23.5)	21.0(6.6)	59.1(69.9)

*ごみ焼却場で採取した試料
()内は可燃分基準

表 2.11(1) 都市固形廃棄物の熱分解生成ガス組成

試料	生成ガス組成 (vol%)							生成ガス 発熱量 (kcal/Nm ³)
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂	CO	CO ₂	
新聞紙	13.9	5.4	0.9	0.5	16.0	43.2	20.1	312(319)
ポール紙	12.0	6.3	0.8	0.7	14.8	46.9	18.5	327(359)
ダンボール紙	9.6	5.0	1.1	0.7	17.3	48.4	17.9	331(342)
広告紙	13.2	8.7	0.9	0.7	19.5	44.2	12.8	281(371)
包装紙	9.4	4.2	0.7	0.4	20.3	47.5	17.5	351(354)
ノート	8.4	4.3	0.6	0.3	17.0	51.6	17.8	336(354)
ちり紙	11.6	7.5	1.1	0.8	16.5	45.4	17.1	330(332)
牛乳パック	13.4	10.5	1.3	1.1	13.7	42.7	17.3	340(341)
新聞紙 *	12.5	5.2	0.9	0.8	13.5	42.8	24.3	317(323)
ポール紙 *	12.3	7.3	1.1	1.5	13.1	47.2	17.5	351(371)
ダンボール *	10.5	2.9	0.5	0.2	17.2	48.5	20.2	321(332)
包装紙 *	11.1	4.6	1.0	0.7	17.0	46.8	18.9	334(341)
植物性厨芥	13.1	6.0	1.5	0.7	16.9	40.4	21.4	229(241)
動物性厨芥	20.8	18.3	3.3	2.5	18.2	23.3	13.6	283(288)
残飯	12.4	7.4	1.2	1.1	16.7	44.6	16.6	326(329)
厨芥 *	18.7	9.4	1.5	2.0	21.4	24.1	22.9	222(245)
木綿	9.9	9.7	1.5	1.3	16.1	48.2	13.3	361(361)
羊毛	22.2	6.4	1.8	3.2	24.9	26.8	14.7	196(198)
ナイロン	22.2	22.6	3.6	3.7	16.3	25.9	5.7	341(342)
アクリル	43.7	6.4	0.7	0.8	26.2	11.1	11.1	158(158)
ポリエステル	12.8	4.9	0.6	0.5	17.5	26.7	37.0	221(222)
草	13.4	6.9	0.8	0.0	19.1	38.3	21.1	208(223)
木	11.8	7.1	0.7	0.5	15.6	42.5	21.8	327(329)
サイ	17.8	9.9	3.1	3.9	24.0	23.8	17.5	171(183)
ベール	18.6	11.4	2.3	3.2	22.0	24.5	18.0	173(176)

() 内は可燃基準

表 2.11(2) 都市固形廃棄物の熱分解生成ガス組成

試料	生成ガス組成 (vol %)							生成ガス量 (Nm ³ /kg)	生成ガス発熱量 (kcal/Nm ³)
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂	CO	CO ₂		
ゴミ	41.9	12.7	5.9	6.1	30.8	1.2	1.4	163(166)	9,187
ホース	41.2	16.8	2.6	1.8	24.9	1.4	11.3	158(218)	8,063
ゴミ	30.2	15.5	0.5	1.1	35.4	14.7	2.6	167(171)	7,047
ビニール袋	36.7	34.0	5.5	9.7	13.8	0.2	0.1	426(427)	12,069
タライ	40.5	20.9	7.2	12.9	18.1	0.2	0.2	385(387)	11,584
ゴミ箱	26.4	18.0	8.3	27.5	19.6	0.1	0.1	352(353)	13,267
菓子袋	39.2	19.9	6.2	9.0	25.0	0.3	0.4	390(392)	10,498
乳酸飲料容器	47.3	10.6	2.0	0.4	29.0	8.4	2.4	103(103)	7,630
食品容器	42.2	12.1	1.0	0.5	41.2	1.5	1.5	111(112)	7,404
発泡トレイ	48.5	11.3	2.2	0.4	32.1	3.0	2.5	95(96)	7,822
玩具	43.4	8.6	2.5	1.1	39.7	3.2	1.5	152(152)	7,379
洗剤容器	26.4	11.9	6.4	3.2	51.0	0.6	0.5	118(118)	7,646
サララップ	23.2	17.8	2.2	6.2	24.2	13.0	13.4	51(52)	7,743
しょう油容器	13.0	4.9	0.6	0.5	16.5	30.1	34.2	234(234)	3,600
レトルト食品袋	30.3	24.2	3.4	7.0	20.8	6.5	7.8	333(383)	9,452
スポンジ	27.4	12.8	5.5	2.3	31.8	18.2	2.0	240(250)	7,466
ビニール袋 *	52.0	12.7	2.0	10.2	19.1	1.7	2.3	408(418)	10,058
ゴミ袋 *	39.0	30.1	5.2	8.1	12.4	2.3	2.9	379(385)	11,318
発泡トレイ *	36.1	9.6	1.5	0.6	41.6	5.6	5.0	155(155)	6,692
石灰系注汚泥	16.6	6.4	3.7	3.6	16.3	27.4	26.0	125(219)	5,271
熱処理汚泥	25.1	7.9	5.1	4.7	19.3	16.3	21.6	89(189)	6,534
高分子系注汚泥	21.5	8.1	2.4	3.2	18.1	26.1	20.6	182(215)	5,702

() 内は可燃基準

て各物質をいくつかの群に分類できると考えられる。そこで、多数の標本を分類する手法の一つであるクラスター分析を用いて、各構成物質の分析を試みた。

クラスター分析 (cluster analysis) は、ある標本集団について複数個の特性値を計測し、その計測値を基礎として類似したものどうしを集めて、全体をいくつかの群 (クラスター) に分ける手法である。クラスター分析は、判別分析とは異なり、あらかじめ標本がいくつかのどのようなクラスターに分かれるかという情報は全くなく、個体間の類似性の尺度と、個体を集めていく過程の算法を決めることにより、機械的に分類していくものである。しかも、他の数理統計的な手法と異なり、分類に関する一般的に認められた理論、統一的な手法がなく直観的な基準や経験的に正当化された手順による多数の手法が提案されている。このようにクラスター分析には、いくつかの解決されていない問題があるが、本研究のように多種類の物質を熱分解生成物特性値を基準としていくつかの群に分類するような目的には充分有効な手法であると考えられる。現在提案されている類似度の定義を表 2.12 に、分類の算法を図 2.3 にまとめて示すが、これらの詳細は参考文献にゆずることとする。^{29)~31)}

クラスター分析を行う場合には、使用する変量、類似性の尺度および算法によって分類結果が異なってくるので、これらの選択が重要である。本研究では、各物質の熱分解特性を総合的に表わすと考えられる可燃分基準のガス、残渣およびその他の生成物の生成率、炭化水素 (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 の合計), CO と CO_2 の合計, H_2 の各体積百分率, 生成ガス発熱量の 7 変量を用いて分析を行った。また、データ間の類似性の尺度は (2.15) 式のユークリッド距離を、算法はワード法、最遠隣法、重心法を使用した。計算は、京都大学大型計算機センターの FACOM-M200 を使用して行った。

クラスター分析を行った結果、ワード法による結果は良好であったが、最遠隣法と重心法を用いた場合には、孤立点 (他の標本とクラスターを形成しない標本) が存在したり、クラスター内の変動が大きくなるなど、良好な分類結果を得ることができなかった。ワード法による分類結果をデンドログラム (樹状図) として図 2.4 に示す。クラスター分析を行う前には都市廃棄物構成物質をいくつかの群に分類するかを決めていないが、図 2.4 に示すデンドログラムから 5 つの群に分類するのが適当であると考えられる。また、分類の妥当性を確かめるために、群を 5 つとした場合のマハラノビスの距離による判別分析を行ったが、ワード法によるクラスター分析結果と一致し、分類結果が良好であることが判明した。図 2.4 に示すデンドログラムの上部からクラスター 1~5 とし、各クラスターに属する試料および各クラスターにおけるガス、残渣等の生成率、生成ガス組成、生成ガス発熱量等の平均値および標準偏差を表 2.13 に示す。

図 2.4 に示したデンドログラムから明らかなように、都市廃棄物を構成する物質は第 1、第 2 クラスターが結合したクラスターと第 3、第 4、第 5 クラスターが結合したクラスターの 2 つの大きなクラスターに分類される。第 1、第 2 クラスターに属する物質は、紙類、木材、厨芥類、下水汚泥などのバイオマスである。第 3、第 4、第 5 クラスターに属する物質は、ゴム類、合成繊維、プ

ラスチック製品などのプラスチックである。前述したように、バイオマスとプラスチックの燃料特

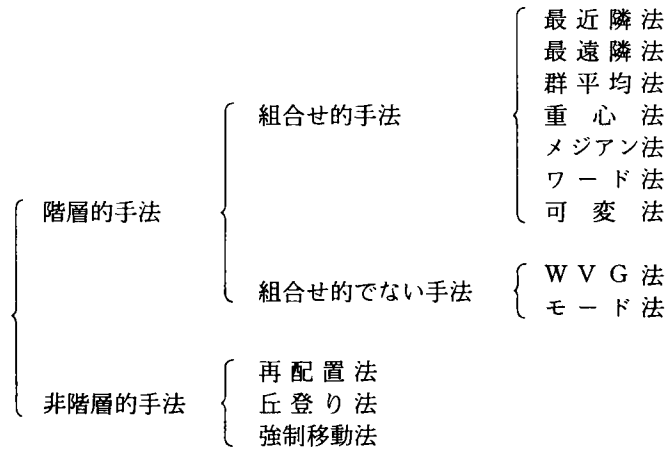


図 2.3 クラスター分析の分類手法

表 2.12 類似度の定義

名 称	定 義 式
ユークリッド距離	$d_{\alpha\beta}^2 = \sum_{i=1}^p (x_{\alpha i} - x_{\beta i})^2 \quad (2.15)$
重みつきユークリッド距離	$d_{\alpha\beta}^2 = \sum_{i=1}^p k_i (x_{\alpha i} - x_{\beta i})^2 \quad (2.16)$ k_i : 定数
標準ユークリッド距離	$d_{\alpha\beta}^2 = \sum_{i=1}^p \frac{(x_{\alpha i} - x_{\beta i})^2}{s_i^2} \quad (2.17)$ $s_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{\alpha=1}^n (x_{\alpha i} - \bar{x}_i)^2$ $\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n x_{\alpha i}$
マハラノビスの汎距離	$d_{\alpha\beta}^2 = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p (x_{\alpha i} - x_{\beta i})(x_{\alpha j} - x_{\beta j}) w^{ij} \quad (2.18)$ w^{ij} は行列 (w_{ij}) の逆行列の i, j 要素 $w_{ij} = \frac{1}{n-1} \sum_{\alpha=1}^n (x_{\alpha i} - \bar{x}_i)(x_{\alpha j} - \bar{x}_j)$
個体間積和	$q_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^p \frac{(x_{\alpha i} - \bar{x}_i)(x_{\beta i} - \bar{x}_i)}{s_i^2} = \sum_{i=1}^p z_{\alpha i} z_{\beta i} \quad (2.19)$ $z_{\alpha i} = \frac{x_{\alpha i} - \bar{x}_i}{s_i}$
個体間相関係数	$r_{\alpha\beta} = \frac{\sum_{i=1}^p (z_{\alpha i} - \bar{z}_{\alpha})(z_{\beta i} - \bar{z}_{\beta})}{\sqrt{\sum_{i=1}^p (z_{\alpha i} - \bar{z}_{\alpha})^2 \sum_{i=1}^p (z_{\beta i} - \bar{z}_{\beta})^2}} \quad (2.20)$

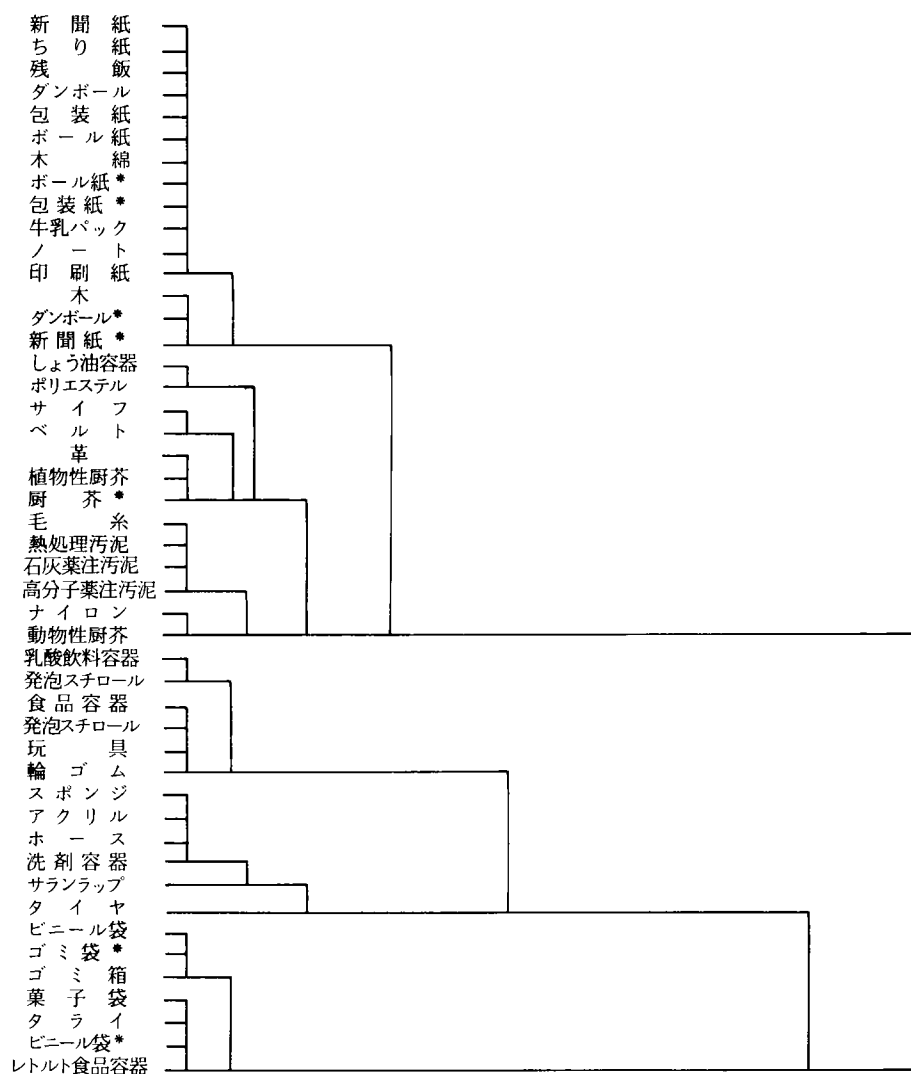


図 2.4 クラスタ分析のデンドログラム

性は大きく異なっているが、熱分解生成物特性も大きく異なっていることがわかる。以下に各クラスターの熱分解生成物特性およびクラスターに属する物質の性状について検討する。

第1クラスターの熱分解生成物特性はガスおよび残渣量が多いことである。生成ガスは炭化水素濃度が低く、CO、CO₂濃度が高いことからガス発熱量が約4,300 kcal/N m³と最も低くなっている。このクラスターに属する物質はバイオマスのうちでも紙類、木材などのセルロースを主成分とする物質である。

第2クラスターの特性は第1クラスターの特性と類似しているが、第1クラスターよりもガスが少く、その他の液状物質が多くなっている。また、生成ガス組成の炭化水素濃度がやや高く、ガ

ス発熱量は約 5,600 kcal/N m³と若干高くなっている。このクラスターに属する物質は厨芥類、皮革類および下水汚泥などである。これらの物質は炭水化物、たんぱく質および脂質などの多成分によって構成され、外見も異なっているが、比較的たんぱく質を多く含むバイオマスである。また、これらのバイオマス以外にポリエステルやナイロンなどの合成繊維もこのクラスターに属しているが、これらの化学構造はエステル結合やアミド結合などを有している点でたんぱく質の化学構造と類似している。

第3クラスターの特性はガスおよび残渣量が少なく、その他の液状物質量が最も多いことである。生成ガス組成はCO、CO₂ 濃度が低い、CH₄、C₂H₄およびH₂などの低分子ガス濃度が高いために発熱量はそれほど高くなく 7,300 kcal/N m³程度である。このクラスターに属する物質は乳酸飲料容器、発泡スチロール、食品容器などのPS製品である。

第4クラスターの特性はガス量が少なく残渣量が比較的多いことである。生成ガス組成は第3クラスターと同様にCH₄、C₂H₄およびH₂などの低分子ガス濃度が高く、発熱量も 7,800 kcal/N m³と同程度の値となっている。このクラスターに属する物質はホース、タイヤなどの炭素を添加したゴム類、洗剤容器などのPVC製品、スポンジ、アクリル繊維などの多種類のプラスチックである。これらの物質の化学構造は共通性がなく、残渣量が多いという特性によって一つのクラスターを形成したものと考えられる。したがって、このクラスターを代表する物質を決めることは困難であるが、一般の都市ごみ中の含有率を考慮するとゴム類およびPVC製品で代表されると思われる。

第5クラスターの特性はガスおよび液状物質量が多く、残渣量が少ないことである。また、生成ガス組成は炭化水素およびH₂ 濃度が高く、ガス発熱量は約 11,400 kcal/N m³と最も高くなっている。このクラスターに属する物質はビニール袋やごみ箱などのPE、PP製品である。

このように、都市廃棄物を構成する固形有機物をそれらの熱分解生成物特性の類似性に基づいてクラスター分析の手法を用いて分類すると、5つのクラスターに大別できることが判明した。また、各クラスターには外見は異なっているが化学構造が類似した物質が属していることが判明した。一般に高分子状の固形有機物の熱分解反応は、熱によって化学結合の弱い部分が解裂する反応である。したがって、化学構造の類似したものは、熱分解過程で化学構造に特徴的なフラグメントを生成することになり、生成物も類似すると考えられる。また、従来は都市廃棄物を構成する物質を、外見や廃棄される前の用途などから分類していたが、熱分解プロセスで処理するという観点から見ると、上に述べてきたような熱分解特性に基づいた分類法の方が実用的であると考えられる。

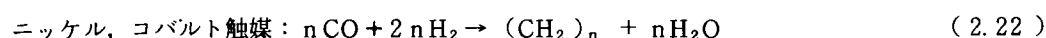
(2) 熱分解生成物の燃料特性

都市廃棄物を構成する固形有機物の熱分解生成物の燃料特性について、(1)で述べた5つのクラスターごとに検討した。

(a) 生成ガス

紙、木材などで代表される第1クラスターに属する物質の生成ガス組成は炭化水素ガスが15~20

%, H₂ が15～20%, CO, CO₂ が60～65%であり, ガス発熱量は3800～4600 kcal/Nm³である。厨芥類, 草, 下水汚泥で代表される第2クラスターに属する物質の生成ガス組成は炭化水素ガスが20～35%, H₂が15～25%, CO, CO₂ が40～60%であり, ガス発熱量は4500～6800 kcal/Nm³である。このように, バイオマスの熱分解ガスは, 不燃性ガスであるCO₂ が多いためにガス発熱量が低く, そのままでは燃料的価値の低いものである。しかし, 水に吸収しやすいCO₂ を除去した場合には発熱量を5000～7000 kcal/Nm³程度まで高めることができる。また, H₂, CO量が多いことから, 次式で示すFischer-Tropsch反応を用いた炭化水素生成プロセスの原料として利用できる可能性がある。



したがって, バイオマスは熱分解ガス化プロセスの原料に適していると考えられる。

PS製品, PVC製品, ゴム類品などで代表される第3, 第4クラスターに属する物質の生成ガス組成は炭化水素60%, H₂ 20～30%であるが7000～8500 kcal/Nm³程度の発熱量を有している。しかし, これらの物質の単位量当りのガス生成量が少ないこと, また, 塩化水素ガスなどの有害物質を多く含む可能性があることから生成ガスの燃料的な価値は極めて低く, これらのプラスチックは熱分解ガス化プロセスの原料には適していないと考えられる。

PE製品, PP製品で代表される第5クラスターの生成ガス組成は炭化水素ガス85%, H₂ 15%である。PE製品とPP製品では炭化水素濃度がやや異なり, PP製品ではC₃H₆ 濃度が高くなっている。ガス発熱量は10,000～11,000 kcal/Nm³と天然ガスと同程度の高い値となっている。したがって, その燃料的価値は極めて高く, これらのプラスチックは熱分解ガス化プロセスの原料に適していると考えられる。

以上に各クラスターに属する物質の熱分解ガス組成および発熱量について述べてきたが, これらの結果を見ると, 一般に炭素および水素含有率が高く発熱量の高い物質ほど熱分解ガス発熱量が高い傾向にあることがわかる。そこで, 本実験の試料とした全ての物質の可燃分当たり高位発熱量 kcal/kg (表 2.7 参照) と熱分解ガス高位発熱量 kcal/Nm³ (表 2.11 参照) との関係求めた。ここで, 可燃分当たりの高位発熱量としたのは, 熱分解反応に関与しない灰分の影響を除くためである。可燃分当たり高位発熱量を横軸に, 熱分解ガス高位発熱量を縦軸にプロットした結果を図 2.5 に示す。また, 最少二乗法によって, 熱分解ガス発熱量を各物質の発熱量から推定する回帰直線を求めたところ, 次式が得られ (図中の実線参照), 回帰関係の相関係数は0.886であった。

$$y = 0.884 x + 434 \quad (2.23)$$

x : 可燃分当たり高位発熱量 (kcal/kg)

y : 熱分解ガス高位発熱量 (kcal/Nm³)

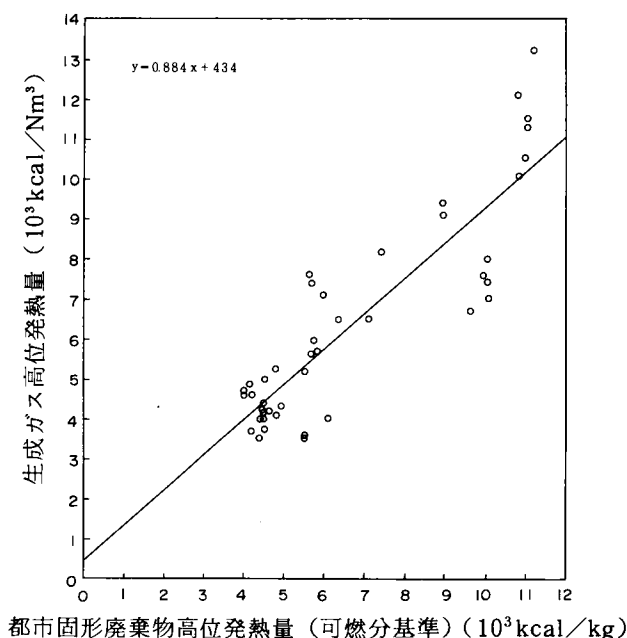


図 2.5 都市固形廃棄物発熱量—生成ガス発熱量

このように、都市廃棄物を構成する固形有機物の熱分解ガス発熱量はその発熱量と(2.23)式で示されるような回帰関係にあり、この式を用いて熱分解プロセスにおける生成ガス発熱量を原料発熱量からある程度推定できると考えられる。

(b) 液状物質の燃料特性

各クラスターを代表する紙、厨芥類、下水汚泥、PVC製品（洗剤容器）、ゴム類（ホース）、PS製品（乳酸飲料容器）、PE製品（ゴミ袋）を熱分解した時に、タール溜に捕集された液状物質の元素組成を表 2.14 に示す。また、元素組成から発熱量を推定する Steuer の式を用いて計算した高位発熱量を同表に示す。

この結果、紙、厨芥類、下水汚泥などのバイオマスから生成した液状物質は炭素含有率 60～70%、水素含有率 5～6%、酸素含有率 20～30% であり、厨芥および下水汚泥では窒素含有率が高くなっている。Steuer の式によって推定した発熱量は 5500～7000 kcal/kg 程度となっている。また、これらの液状物質はタール臭が強く、粘度が高く流動性に乏しいものである。このようにバイオマスから生成する液状物質は発熱量が高くないこと、燃料として取り扱いにくい性状のものであることから液体燃料として一般的に利用するには適していないと考えられる。

PVC、PS、PE 製品およびゴム類などのプラスチックから生成した液状物質は炭素含有率 80～95%、水素含有率 6～12% であり、ゴム類以外は酸素を含有していない。Steuer の式によって推定した発熱量は、7500～10500 kcal/kg と重油程度の値となっている。これらはいずれも常温では粘度が高く流動性に乏しいが、重油によく溶ける性質を有していることがわかった。したがって、これらの液状物質は単独で液体燃料として利用するには適していないが、重油などと混合する場

表 2.14 都市固形廃棄物のタール性状

	元 素 組 成 (wt%)				発熱量 (kcal/kg)
	C	H	N	O	
新 聞 紙 *	57.2	5.1	2.9	34.8	5,329
ボ ー ル 紙 *	58.1	5.4	3.2	33.3	5,551
植物性厨芥	65.9	6.0	7.5	20.6	6,778
動物性厨芥	66.7	4.9	5.9	22.5	6,405
下 水 汚 泥	73.2	4.8	11.9	10.1	7,276
乳酸飲料容器	89.3	7.5	3.2	0.0	9,820
洗 剤 容 器	94.3	5.7	0.0	0.0	9,605
ホ ー ス	80.5	5.4	1.6	12.5	8,001
ご み 袋	83.7	11.8	2.5	0.0	10,851

合には、流動性も向上して充分に利用できると考えられる。

(c) 残渣の燃料特性

各クラスターを代表する物質の熱分解残渣の元素組成を表 2.15 に示す。また、Steuer の式によって推定した発熱量を同表に示す。

この結果、紙、植物性厨芥、PVC製品は炭素含有率が高く、その発熱量推定値は5,000～7,000 kcal/kgである。下水汚泥およびゴム類は灰分が多いために、発熱量推定値は低く、2,000～4,000 kcal/kg程度である。これらの物質は2.2で述べたように固定炭素の多い物質であり、熱分解反応で炭素分が十分に揮発化せず残渣にかなり残留すると考えられる。残渣はほとんど無機化して安定であると考えられるが、²⁸⁾ そのままでは熱灼減量値が高いため最終処分することはできないので、固

表 2.15 都市固形廃棄物の残渣性状

	元 素 組 成 (wt%)				灰 分	発熱量 (kcal/kg)
	C	H	N	O		
新 聞 紙	83.3	0.6	1.3	3.6	11.2	6,844
ボ ー ル 紙	66.4	0.4	1.3	5.2	26.7	5,357
植物性厨芥	70.0	0.4	3.4	6.0	20.2	5,624
動物性厨芥	48.1	0.5	5.6	6.9	38.4	3,857
下 水 汚 泥	24.2	0.4	1.2	1.5	72.8	2,052
乳酸飲料容器	37.9	0.3	1.6	0.0	60.2	3,173
洗 剤 容 器	97.4	0.9	0.5	0.0	1.1	8,199
ホ ー ス	36.1	0.4	1.7	0.9	61.9	3,034
ご み 袋	35.0	1.6	1.4	0.0	62.0	3,387

体燃料として熱分解プロセス内で利用していく必要があると考えられる。他のプラスチック製品の残渣は灰分が多く、生成量も少ないので燃料的価値はない。しかも、可塑剤などによる重金属が多く含まれる可能性があり、その処分法には十分に留意する必要がある。³²⁾

2.4 要 約

本章では、都市廃棄物を熱分解プロセスで処理するという観点に立って、従来あまり行われていない都市廃棄物を構成する多種類の固形有機物の燃料特性および熱分解特性に関して調査、検討した結果について述べた。

2.2 では都市ごみを構成する約 50 種類の可燃物および下水汚泥の工業分析、元素分析および発熱量測定を行い、これらの燃料特性について検討し、以下に述べる知見を得た。

各物質の三成分（水分、可燃分、灰分）調査では特に重要な知見を得ることはできなかったが、都市ごみの水分の多くは厨芥によってもたらされるものであり、収集・運搬および貯留の過程で厨芥から紙や繊維などの吸湿性物質へ移行することがわかった。

従来、各物質の揮発分および固定炭素の測定はあまり行われなかったが、今回の測定によって紙、木材、厨芥および下水汚泥などのバイオマスの揮発分は 85 ～ 90 %、固定炭素は 10 ～ 15 % であり、プラスチックの多くはほとんどが揮発分であり固定炭素は少ないことがわかった。また、下水汚泥は灰分の影響で揮発分、固定炭素の測定結果が変動することがわかった。したがって、熱分解プロセスで処理する場合は、バイオマスでは炭素が若干残渣に残留する可能性があるが、十分に減量化を行うことが可能であると考えられる。

各物質の元素組成を測定した結果、紙、木材などはセルロースの元素組成に近いが、厨芥および下水汚泥などのたんぱく質を多く含むと考えられる物質では、3 ～ 7 % の窒素を含んでいる。また、一般の都市ごみに混入してくるプラスチックの種類を外見から判断することは困難であるが、元素分析結果からその多くはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエステル（PET）などの熱可塑性プラスチックを原料とするものであると推定される。

バイオマスの高位発熱量は 4,000 ～ 6,000 kcal/kg であり、PVC、PET 製品以外のプラスチックは 7,000 ～ 11,000 kcal/kg の高い発熱量を有している。また、元素組成から発熱量を推算する式のうち、バイオマスに対しては従来から指摘されているように Steuer の式が実測値とよく合うが、プラスチックに対しては、どの式も実測値より 5 % 程度高く推算する傾向があることが判明した。

2.3 では 2.2 と同様に都市ごみを構成する多種類の可燃物および下水汚泥の熱分解実験を行い、これらの熱分解生成物特性について検討した。その結果、以下に述べる知見を得た。

各物質の熱分解生成物特性を比較、検討するために、クラスター分析の手法を用いて熱分解生成物特性の類似性に基づく分類を行った。その結果、バイオマスで構成される群（クラスター）とプ

プラスチックで構成される大きな2つの群に分類された。バイオマスで構成される群は、さらにセルロースを主成分とする紙、木材が属する群とたんぱく質を多く含む厨芥、下水汚泥などが属する群の2群に分けられ、プラスチックで構成される群はさらにPS製品が属する群、ゴム類、PVC製品などが属する群、PE、PP製品が属する群の3群に分けられ、各物質は合計5つの群に分類された。都市廃棄物を熱分解プロセスで処理するという観点に立って分類する場合には、このような熱分解特性に基づいた分類法はより実用的であると考えられる。

また、これらの物質の熱分解生成物の燃料特性について検討することにより、各物質を熱分解プロセスの原料として見た場合の評価を行った。バイオマスはCO、CO₂濃度が高く3,800～4,500 kcal/Nm³程度の低い発熱量を有するガスを生成するが、ガス生成量が多いこと、ガスの燃料的価値を高めることができる後処理が可能であることから、水分の少ない紙や木材などは、熱分解ガス化プロセスの原料として利用できると考えられる。一方、水分の多い厨芥や下水汚泥は熱収支を考えると熱分解プロセスでエネルギー回収を計ることは無理なので、二次公害の低減、安定化に重点がおかれて処理されることになろう。プラスチックのうちPS製品、ゴム類およびPVC製品は高温条件でもガス生成量が極めて少なく、液状物質の生成量が多い。また、ガスの燃料的価値は低いが、液状物質は重油などを混合すれば液体燃料として利用することが可能であり、これらは熱分解油化プロセスの原料として利用できると考えられる。PE、PP製品は、炭化水素ガス濃度が高く、10,000～11,000 kcal/Nm³程度の高い発熱量を有するガスを生成し、高温条件ではガス生成量も多いので熱分解ガス化プロセスの原料には適している。また熱分解条件にもよるが、液状物質生成量も多く、その燃料的価値も高いので、熱分解油化プロセスの原料としても利用できると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 平岡正勝, 片柳健一, 水野健一郎: 土木学会第 35 回年次学術講演会講演概要集, 第 2 部 (1980)
- 2) 片柳健一, 平岡正勝, 水野健一郎: 京都大学環境衛生工学研究会第 3 回シンポジウム講演論文集, 55(1981)
- 3) 平岡正勝, 片柳健一: 第 4 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 127(1983)
- 4) 東京都清掃研究所: 東京都清掃研究所研究報告書, 昭和 53 年度～昭和 58 年度(1978)～(1983)
- 5) 大阪市環境事業局: 事業概要, 昭和 53 年度～昭和 58 年度 (1978)～(1983)
- 6) 京都市清掃局: 清掃事業概要, 昭和 53 年度～昭和 58 年度 (1978)～(1983)
- 7) 東京都清掃局: ごみ性状に関する報告書 (1976)
- 8) 高月 紘: 都市ごみの焼却処理に関する基礎的研究, 京都大学工学部学位論文 (1977)
- 9) 近藤 深, 他: 下水道協会誌, 2, 1(1965)
- 10) 大宮一夫: 下水道協会誌, 5, 22(1968)
- 11) 平岡研究室: 下水道汚泥の処理処分対策研究報告書, 375(1976)
- 12) 京都市廃棄物処理研究協議会, 京都市下水道技術研究協議会: 都市ごみ・下水汚泥混焼に関する調査報告書, 28 (1979)
- 13) JIS M-8811
- 14) JIS M-8812
- 15) 船阪 渡他: 燃料分析試験法, 南江堂 (1968)
- 16) 日本下水道協会: 下水道試験方法 (1974)
- 17) 岩井重久, 申丘 激, 名取 真: 下・廃水汚泥の処理, コロナ社
- 18) 磯田 馨: 下水汚泥の処理処分について, 第 7 回下水道ゼミナール概要, 日本下水道協会
- 19) 右田伸彦他: 木材化学 (下), 共立出版 (1968)
- 20) 香川 綾監修: 四訂食品成分表, 女子栄養大学出版部 (1983)
- 21) プラスチック処理促進協会: 廃プラスチックを含む廃棄物の資源化に関する報告書 (第 2 報) (1977)
- 22) 平山直通: 燃焼工学概論 I, II, 日本環境衛生センター講演会テキスト, 25 (1970)
- 23) D. A. Hottman, R. A. Fiz: *Envr. Sci. Tech.*, 2, 1023 (1968)
- 24) R. S. Burton, R. C. Bailie: *Combustion*, Feb, 13 (1974)
- 25) E. R. Kaiser, S. B. Friedman: *Combustion*, May, 31 (1968)
- 26) 山口 潔他: 公害資源研究所彙報, 6, 23 (1976)
- 27) 笠倉忠夫: 下水汚泥の熱分解プロセスに関する研究, 京都大学工学部学位論文 (1979)

- 28) 武田信生：スラッジの処理に伴う有害物質の挙動に関する研究，京都大学工学部学位論文（1978）
- 29) 奥野忠一他：多変量解析法，日科技連（1971）
- 30) 奥野忠一他：続多変量解析法，日科技連（1973）
- 31) 矢島敬二：数理科学，No. 152（1976）
- 32) 東京都清掃研究所：東京都清掃研究所研究報告，昭和 54 年度，1（1979）

第3章 固形有機物の熱分解反応に関する研究

3.1 緒 言

都市廃棄物を原料とする熱分解プロセスを研究、開発するためには原料となる廃棄物の熱分解反応速度、熱分解生成物組成および熱分解機構の概要に関して把握しておく必要がある。しかし、前章で述べたように、都市廃棄物を構成する固形有機物は非常に多く、全ての物質の熱分解反応について把握することは困難である。また、その結果もかえって繁雑になるため、対象とする物質を限定した方がよいと考えられる。前章では、熱分解特性の類似性に基づいて、都市廃棄物を構成する固形有機物の分類を試みたが、その結果、化学構造が類似した物質は熱分解特性もよく似ており構成物質はバイオマスとプラスチックの2つの群に大別できることがわかった。また、バイオマスはさらに紙、木材で代表されるセルロースを主成分とする群と厨芥や下水汚泥で代表されるたんぱく質を多く含む群から構成されていること、プラスチックはポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）を原料とした群、ポリスチレン（PS）を原料とした群、その他のポリ塩化ビニル（PVC）などを原料とした群から構成されていることがわかった。そこで、本研究では上に述べた結果に基づいてバイオマスとして都市ごみの代表的な組成である紙、厨芥および特異な性状を持つ下水汚泥を、プラスチックとしてPE、PS、PVCを選び、熱分解反応について検討した。バイオマスの熱分解反応に関しては3.2で、プラスチックの熱分解反応に関しては3.3で述べている。

3.2 バイオマスの熱分解反応¹⁾²⁾

3.2.1 はじめに

本研究ではバイオマスを炭水化物、たんぱく質および脂質などの生物によって合成された有機物を成分とする物質として定義したが、ここでは、バイオマスのうち都市ごみに多く含まれる紙、厨芥および下水汚泥の熱分解反応について検討した。

従来からバイオマスの熱分解反応に関する研究は各分野で行われているが、バイオマスの主成分であるセルロースの熱分解反応については、木材の炭化、活性炭製造、セルロース繊維の防燃、家屋や山林の防火などの観点から特に多くの研究が行われている。その結果、セルロースの熱分解反応は100℃前後の低温度条件でもゆっくりと起こるが、^{3)~5)}一般には200℃以上の温度条件で顕著に起こり、温度上昇に伴って重量が減少することが知られている。^{6)~12)}MadorskyやSchwencherらは250～400℃におけるセルロース物質の熱分解生成物組成を分析し、水、CO、CO₂およびレボグルコサン（Levoglucozan）が主に生成し、その他に、CH₄、C₂H₄、H₂、有機酸、アルコール、^{10)~15)}アルデヒド、ケトン類などが生成すると報告している。

セルロース物質が熱分解揮発化する過程の重量変化、反応速度、活性化エネルギーおよび熱的変化を検討するために熱重量分析 (TGA) ^{14)~16)}、示差熱分析 (DTA)、示差走差熱分析 (DSC) などの熱分析が行われている。また、Tangらはセルロースの熱分解機構をさらに詳しく解析するために、^{9) 19)} 熱分解反応によって生成する炭化物の元素分析、^{9) 14) 20)} X線回折測定、^{7) 12) 18) 19)} 赤外線吸収スペクトル測定を行い、炭化物の化学構造の温度条件による変化を検討している。その結果から、Tangらは200～240℃では主にセルロースを構成するグルコピラノース環内の脱水反応が起こるが、240℃以上では、脱水反応に加えて1, 4-グルコシド結合の切断、グルコピラノース環の開裂などの熱分解反応が進行すると推定しその過程でセルロースの結晶構造は次第に破壊されて、無定形炭化水素に変化していくと報告している。⁹⁾

このように、セルロースが500℃以下の比較的低い温度条件で熱分解揮発化する過程に関しては従来から多くの研究がなされているが、MartinやShafizadehらは、レボグルコサンがさらに二次的に分解して低分子状の揮発物質を生成する二次熱分解反応の重要性を指摘している。^{23)~24)} しかし、今日まで高温条件下の熱分解反応および二次熱分解反応に関する研究例は少ない。

このような、セルロースの熱分解反応に関する基礎研究以外に、最近では都市廃棄物および農業廃棄物の処理や燃料化を目的として各種バイオマスの熱分解反応に関する研究が行われてきている。例えばHottmanやKaiserらはレトルトを用いて都市ごみや紙、野菜くずおよび木材を熱分解し、熱分解生成物は炭化水素ガス、CO、CO₂、H₂などのガス、水、液状有機物およびチャーであり、熱分解温度が高いほど、また昇温速度が高いほどガス生成量が増加すると報告している。^{25) 26)} 山口らは熱分解反応によって窒素や硫黄を含むバイオマスはアンモニアや硫化水素を生成すると報告している。²⁷⁾ Finneyらは、昇温速度を早めガス生成量を増加させる条件として、バイオマス粒子径を小さくすること、粒子単位体積当たりの表面積を増加すること、粒子表面における熱移動速度を高めることを挙げ、そのためにはフラッシュ熱分解や流動層炉による熱分解が有利であることを指摘している。²⁸⁾ これらの結果に基づいて、バイオマスを小型流動層で熱分解する実験が多くの研究者によって行われており、700～800℃の温度条件では木材などのバイオマスの50～60%がガス化することが報告されている。^{29) 31)} Fungらはバイオマスの熱分解反応に対する触媒の効果について検討している。その結果、炭酸ナトリウムや酸化カルシウムは、500℃以上の温度条件で木材などのバイオマスに対してガス生成量を増加させる効果があると報告している。³²⁾

下水汚泥の熱分解反応に関する研究は平岡、武田らによって行われており、熱分解速度の定式化および炭化水素ガス、アンモニアおよびシアン化水素生成量の測定が行われている。^{33) 34)} ^{36) 37)} ^{34) 35)}

このように従来行われてきたバイオマスの熱分解反応に関する研究はバイオマスの種類、形状および熱分解温度条件と熱分解生成物との関係を実験的に把握することに重点がおかれている。しかし、これらの条件と熱分解機構との関係については十分に考察されていないため、得られた結果が、各実験条件に限られた各論的な取り扱いに終わっている場合が多い。このことは、バイオマス

が種類によってセルロース以外の炭水化物、たんぱく質および脂質などを成分とする複雑な化学構造を有していることに起因していると考えられる。

そこで、本研究ではバイオマスとして都市ごみの代表的組成である紙、厨芥およびたんぱく質を多く含む特異な性状を持つ下水汚泥を試料とした熱分析および小型回分式熱分解装置を用いた熱分解実験を行い、これらの熱分解反応について把握した。また、これらの実験結果ならびに前述したセルロースの熱分解機構に関する研究結果を検討することにより、複雑な組成をしたバイオマスの熱分解機構の主要な特性を統一的に把握しようと試みた。

3.2.2 実験方法

(1) 供試試料

都市廃棄物を構成する代表的なバイオマスとして紙、厨芥および2種類の下水汚泥脱水ケーキを選び熱分解実験に供した。各試料の性状を表3.1に示す。

表 3.1 バイオマス試料の性状

	元 素 組 成 (wt%)							高位発熱量 (kcal/kg)	備 考
	C	H	N	S	Cl	O	灰分		
紙	46.6	6.1	0.2	0.1	0.2	43.0	3.8	4.249	新聞紙、ボール紙、段ボールを混合破砕したもの
厨 芥	44.5	5.9	3.3	0.2	0.1	36.6	9.4	4.571	植物性厨芥 95 %, 動物性厨芥 5 %を混合破砕したもの
高分子薬注汚泥	39.0	5.6	4.9	0.5	0.3	24.3	25.4	4.293	高分子薬注・遠心脱水ケーキ
石灰薬注汚泥	26.3	3.9	3.6	0.4	0.3	17.1	48.4	2,945	石灰薬注・真空脱水ケーキ

(2) 示差熱天秤による熱分析

(a) 示差熱天秤

本実験に用いた装置は真空理工製示差熱天秤TGD-1500型であり、熱重量分析と示差熱分析を同時に行うことのできる装置である。装置の概要を図3.1に示す。加熱炉は昇温速度を自在に制御できる赤外線加熱炉を使用している。試料の重量変化は、トーションバランスを用いた電気天秤で測定している。示差熱変化は、試料と並置された標準試料(α -アルミナ)の温度差を白金-白金・13%ロジウム熱電対によって検出し、その電位差を記録する方法で測定している。記録計の記録紙には、試料温度、試料の重量変化を表わす熱重量曲線(TG曲線)と試料と標準試料との温度差(電位差)の変化を表わす示差熱曲線(DTA曲線)とが同時に記録される。

熱分析では、熱分解反応に伴う試料重量変化および示差熱変化の温度依存性だけを測定することを目的としているが、その他に試料の大きさや試料容器への充填方法および加熱方法などの影響も受けるので、それらの影響が無視できるような条件で測定を行った。熱分析の手順を以下に示す。

- ① 白金製の試料用容器に秤量した15~20mgの試料を、標準試料用容器に同量の α -アルミナを

それぞれ充填する。

- ② 窒素ガスを 200 ml/min の条件で流し、熱天秤のバランス調整を行う。
- ③ 天秤系が安定した後、一定昇温速度 (10℃/min) で常温から 900℃ まで加熱し、TG 曲線および DTA 曲線を記録する。
- ④ 試料温度が 900℃ に達し、重量が一定となった段階で測定を終了する。

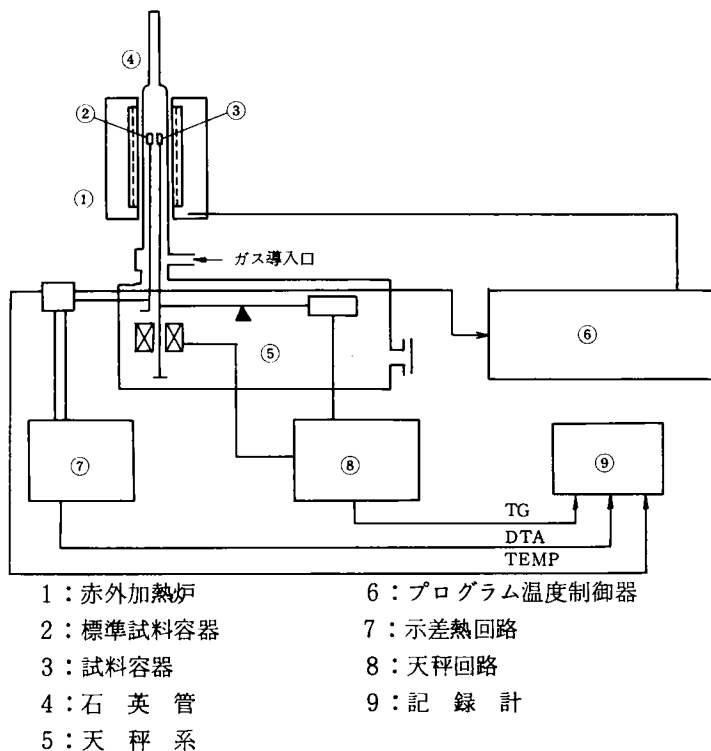


図 3.1 示差熱天秤フローシート

(3) 回分式熱分解装置による熱分解実験

(a) ガス、タール、残渣等の測定

熱分解実験に使用した熱分解装置のフローシートを図 3.2 に示す。この装置は外部から赤外線加熱炉で加熱される 32 mm ϕ × 10 mm の石英製円筒反応管、タール溜およびガス捕集ビンから構成されている。試料は反応器の上部から落下させて反応器に供給される。反応器の温度は、温度制御器に直結されている白金-白金・13%ロジウム熱電対を反応器内部に設けて制御している。反応器からタール溜までの間で、熱分解によって生成する水蒸気および高沸点物質が凝結するのを防ぐために、外部にリボンヒーターを巻いて 120℃ に保温した。生成ガス捕集は、図に示すように捕集ビンの中の水と置換する方法によって行った。置換された水はメスシリンダーに移行するが、その量から生成ガス体積の測定を行った。また、ガス捕集ビン中の水は生成した二酸化炭素の吸収を防ぐた

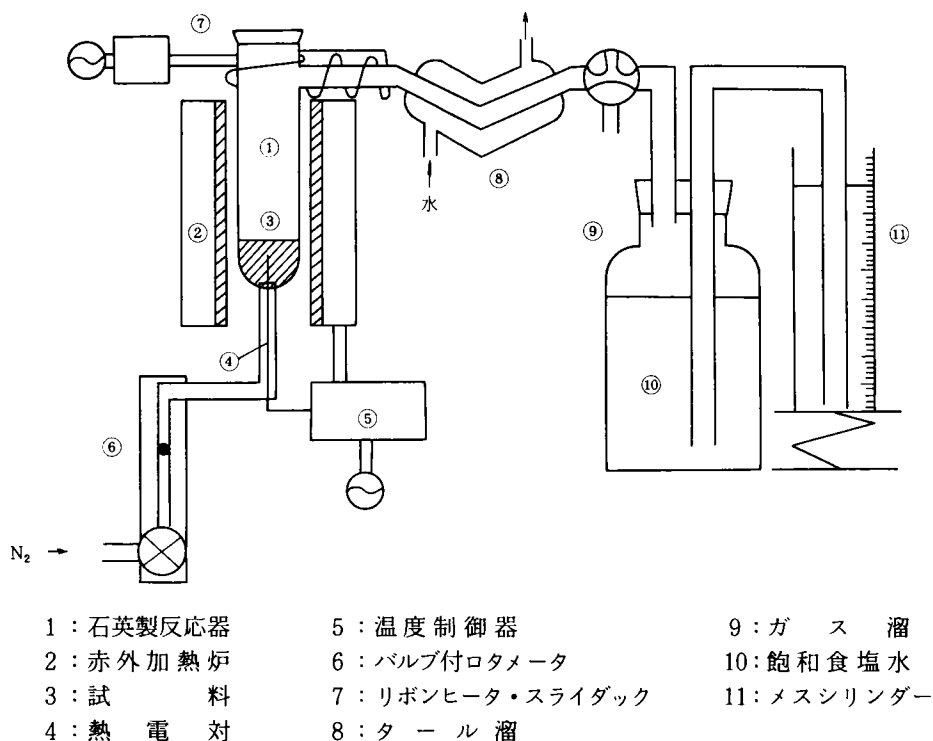


図 3.2 熱分解実験装置のフローチャート（生成物量測定用）

めに飽和食塩水を用いた。ガスおよびターブル溜に捕集された液状物質の分析は柳本製作所製ガスクロマトグラフィー G-80 を用いて行った。使用カラムと検出器を表 3.2 に示す。残渣およびターブル溜に捕集された液状物質の元素分析は柳本製作所製 HCN コーダ MT-500 を、発熱量の測定は島津製作所製燃研式ボンブ熱量計 CA-3 型を使用した。

表 3.2 ガスクロマトグラフィー分析条件

測定物質	カラム	検出器
炭化水素	ポラパック Q	FID
有機酸, アルコール等	ポラパック Q	FID
H ₂ O	ポラパック Q	TCD
CO, CO ₂ , H ₂	活性炭	TCD

熱分解実験は以下に述べる手順で行った。

- ① ガス捕集ビンおよびメスシリンダーに通じる管を飽和食塩水で満す。
- ② 反応器からガス捕集ビンまでの系を窒素ガスで置換し、反応器を所定の熱分解操作温度に加熱しておく。窒素ガス流量を 50 ml/min に調節する。

- ③ 反応器の温度条件が十分に安定した後に、秤量した試料を反応器上部の蓋を開けて反応器内に落下させ、すばやく蓋を閉めて熱分解を開始する。
- ④ 熱分解が終了した段階で加熱を止め、窒素ガスを多めに流し、反応器内に残留した生成ガスもガス捕集ビンに移動させる。ガス捕集ビンのコックを閉める。
- ⑤ 反応器の温度が 50℃以下に低下した後、残渣を取り出し秤量する。タール溜をはずして直接秤量し、実験前の重量との差を液状物質の生成量とする。
- ⑥ ガス捕集ビンに捕集されたガス分析をガスクロマトグラフィーで直ちに行い、残渣と液状物質の一部は元素分析および発熱量測定に供する。

(b) アンモニア、シアン化水素の測定

熱分解反応によって生成する NH_3 と HCN 量を測定する実験装置のフローシートを図 3.3 に示す。この装置は、図 3.2 に示したものと同じ赤外線加熱炉で加熱される石英製円筒反応管および 2 本の容積 300ml の吸収ビンから構成されている。吸収液は、アンモニア測定の場合はほう酸溶液を、シアン化水素測定の場合は水酸化ナトリウム溶液を使用した。熱分解によって生成する水蒸気および高沸点物質が凝結して、測定の対象とするガスを吸収することを防ぐために、リボンヒーターを巻いて 120℃に保温した。キャリアーガスは窒素ガスを使用し、供給量はガスの吸収速度を考慮して 200 ml/min とした。排ガスを吸収させた吸収液は、 NH_3 をインドフェノール法³⁸⁾で、 HCN をピリジンピラゾロン法³⁹⁾で測定した。

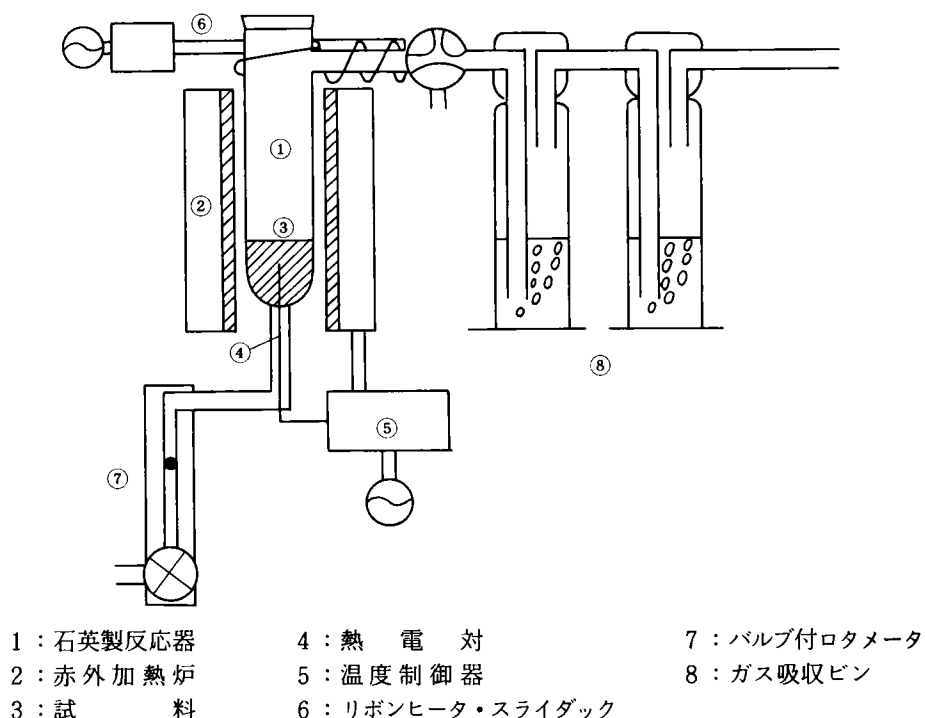


図 3.3 熱分解実験装置のフローシート (NH_3 、 HCN 測定用)

熱分解実験は以下に述べる手順で行った。

- ① 反応器上部に蓋をし、反応器からガス吸収ビンまでの系は窒素ガスを 200 ml/min の流量で流し、反応器を所定の熱分解操作温度に加熱しておく。
- ② 反応器の温度条件が十分に安定した後、秤量した試料を反応器上部の蓋を開けて反応器内に落下させて、すばやく蓋を閉めて熱分解を開始する。
- ③ 所定の熱分解時間を経過した後、加熱を止める。そのとき、窒素ガスを 1 分程度流し続け、反応器内のガスも十分に吸収液に吸収させる。
- ④ ガスを吸収させた吸収液には若干タール分が含まれているので炉過し、吸収ビンを洗った洗浄液も加えたものを分析に供する。

3.2.3 実験結果と考察

(1) バイオマスの熱分析

(a) 熱重量・示差熱分析結果

絶乾した試料 15~20mg を窒素気流中、10℃/min の昇温速度で常温から 900℃まで加熱したときの TG・DTA 曲線を図 3.4 ~ 図 3.7 に示す。また、バイオマスの主成分と考えられるセルロース（ロ紙セルロース）とたんぱく質（アルブミン）の TG・DTA 曲線を図 3.8, 図 3.9 に示す。各図における TG 曲線の重量変化率は熱分解反応による試料の重量減少量の試料量に対する割合を示している。DTA 曲線の示差熱量は熱分解反応過程で試料と基準物質（ α -アルミナ）との間で生じる温度差を白金-白金・13%ロジウム熱電対の起電力（ μ V）で示したものである。プラスは発熱をマイナスは吸熱を示している。

図 3.4 に示した紙の TG 曲線は 180℃付近から重量減少を示しており、DTA 曲線は吸熱側に変化し始める。250℃から 400℃付近にかけて急激な重量減少と DTA 曲線の吸熱変化が見られ、明らかに熱分解反応が起きていることを示している。重量減少速度と示差熱変化は約 330℃で最大となっている。400℃以上では重量減少が緩慢となり、600℃以上では重量減少はほとんど見られず、最終的な重量減少率は 86% である。

一方、紙の TG・DTA 曲線を図 3.8 に示した紙の主成分と考えられるセルロースの TG・DTA 曲線とを比較すると、全般的な変化の様子は類似しているが、紙の熱分解開始温度や重量減少速度が最大となる温度はセルロースの場合よりもやや低く、DTA 曲線の示す吸熱変化も小さくなっている。これらの結果は、紙がセルロースよりも熱分解しやすいことを示しているが、これは、紙がセルロースよりも熱分解しやすいヘミセルロースなどを含み、その熱分解特性の影響が表われることによると考えられる。

図 3.5, 図 3.6 に示した厨芥および高分子薬注汚泥脱水ケーキの TG・DTA 曲線の変化の様子は類似している。これらは 150℃から重量減少を示しており、DTA 曲線は吸熱側に変化し始める。200℃から 500℃の広い温度範囲で急激な重量減少が見られ、約 300℃で重量減少速度は最大とな

る。重量減少が見られる温度範囲でDTA曲線は吸熱側に变化しているが、紙のようなはっきりとしたピークがなく3つの小さなピークが見られる。これは、これらの物質が含むたんぱく質や脂質などのセルロース以外の物質の熱分解反応による熱的变化がDTA曲線に表われたものと推定される。500℃以上の温度条件では重量減少が次第に緩慢となり、700℃以上では重量減少はほとんど見られない。最終的な重量減少率は厨芥で78%、高分子薬注汚泥では灰分量が多いので68%である。

厨芥および高分子薬注汚泥のTG・DTA曲線を図3.8に示したセルロースのもの、および図3.9に示した単純たんぱく質の混合物であるアルブミンのものと比較すると、熱分解開始温度、重量減少が見られる温度範囲、重量減少速度が最大となる温度などの特性は、アルブミンのものとよく一致している。厨芥および下水汚泥は第2章で述べたようにセルロースなどの炭水化物を主成分とするが、その他にたんぱく質等を含む混合物である。したがって、そのTG・DTA曲線はこれらの成分の熱分解反応が複合した特性を示すと考えられるが、見かけ上は広い温度範囲で熱分解反応が起こるたんぱく質のTG・DTA曲線に類似したものになると考えられる。

図3.7に示した石灰薬注汚泥のTG・DTA曲線を図3.6に示した高分子薬注汚泥脱水ケーキのTG・DTA曲線と比較すると、灰分量が異なるので重量減少率は異なっているが、600℃付近までの変化の様子は類似している。しかし、630～740℃にかけてもう一つの重量減少過程が見られる。また、その温度範囲でDTA曲線が吸熱側に变化している。これは、凝集剤として添加した水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)の一部が汚泥中の炭酸根や空気中の二酸化炭素と反応して炭酸カルシウム(CaCO_3)に変化し、それが、630℃以上で次式で示される熱分解反応によって二酸化炭素を放出するために見られる現象である。



この現象は本研究の対象としている有機物の熱分解反応ではないので、ここでは詳しくは言及しないが、第2章で述べた下水汚泥脱水ケーキの可燃分量測定や固定炭素量測定における誤差の原因として重要である。⁴⁰⁾

以上に、代表的なバイオマスである紙、厨芥、下水汚泥のTG・DTA曲線について検討したが、比較のためにこれらのTG曲線と木材、草、皮革等の他のバイオマスのTG曲線を合わせて図3.10に示す。この結果を見ると、各バイオマスのTG曲線は前述したように組成の違いによって異っているが、全般的にはよく似ていることがわかる。

(b) 熱重量分析法による熱分解反応速度の解析

従来から、有機高分子物質の熱分解反応速度を熱重量分析によって得られたTG曲線から解析する方法が提案されている。^{41)～49)}本研究では代表的な方法であるFreeman & Carrollの方法とCoats & Redfernの方法を用いてバイオマスの熱分解反応速度の解析を行った。

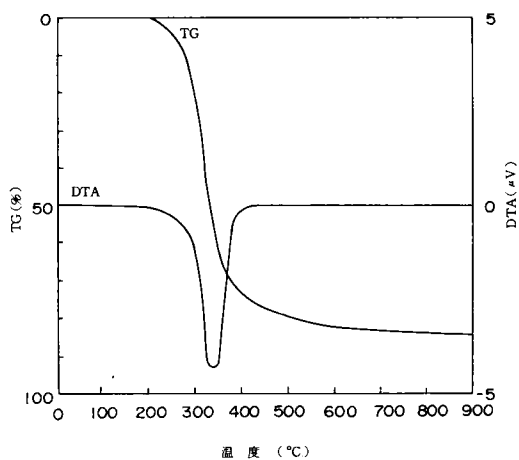


図 3.4 紙のTG・DTA 曲線

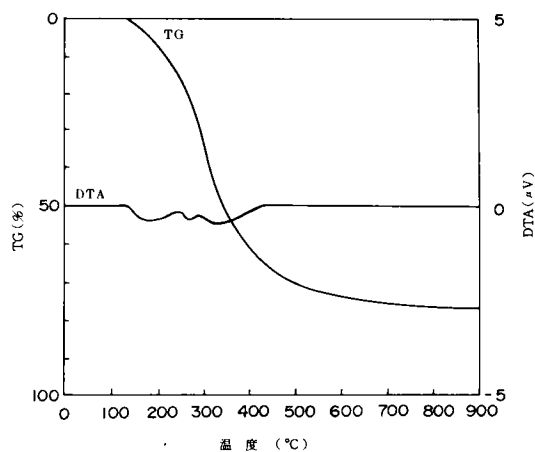


図 3.5 蕪芥のTG・DTA 曲線

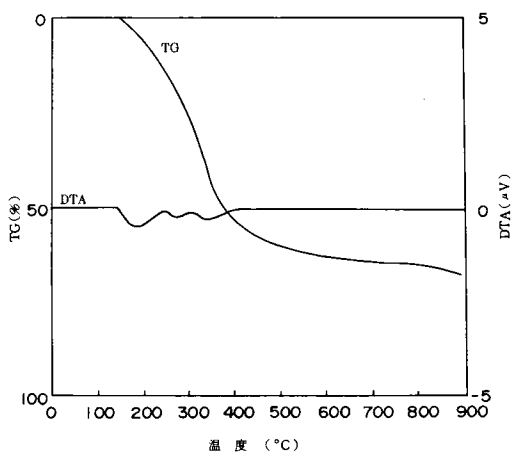


図 3.6 高分子薬注汚泥脱水ケーキのTG・DTA 曲線

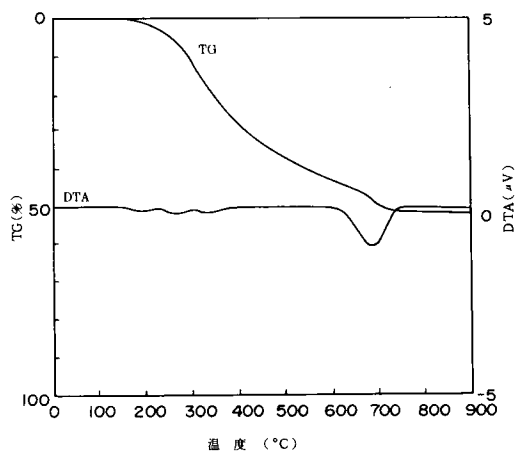


図 3.7 石灰薬注汚泥脱水ケーキのTG・DTA 曲線

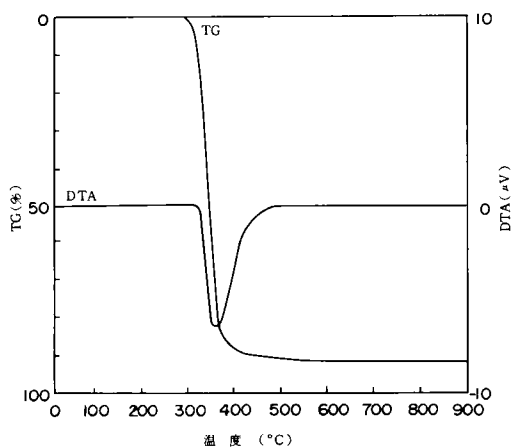


図 3.8 セルロースのTG・DTA曲線

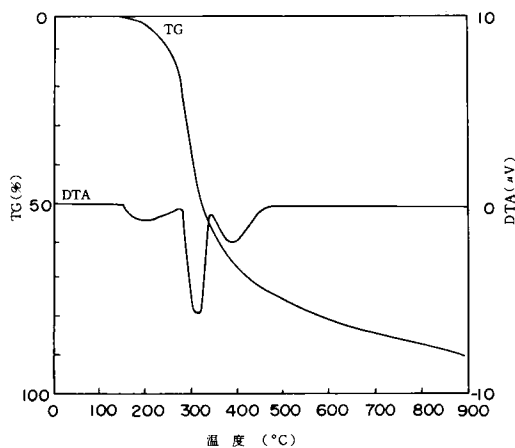
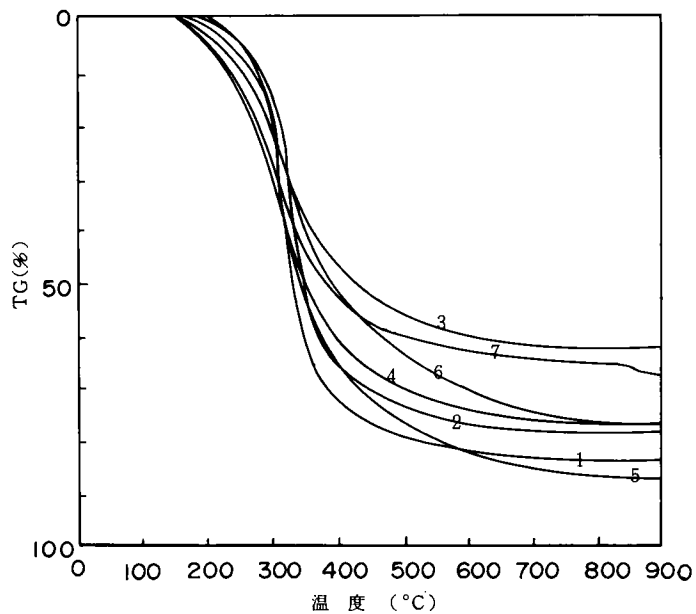


図 3.9 アルブミンのTG・DTA曲線



- | | |
|--------|----------|
| 1 : 紙 | 5 : 魚肉 |
| 2 : 木 | 6 : 皮革 |
| 3 : 草 | 7 : 下水汚泥 |
| 4 : 厨芥 | |

図 3.10 バイオマスのTG曲線

47)
 o Freeman & Carroll の方法

一般に反応速度は次式のような速度で表わすことができる。

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (3.2)$$

ここで, A , ΔE , R , n , T , t はそれぞれ頻度因子 ($1/\text{sec}$), 活性化エネルギー (kcal/mole), 気体定数 ($\text{kcal}/^\circ\text{K}\cdot\text{mole}$), 反応次数, 絶対温度 ($^\circ\text{K}$), 時間 (sec) である。また, 反応率 x は有機物分解率を重量減少のフラクションとして表示したものであり, 次式で示される。

$$x = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (3.3)$$

ここで, W_0 , W_t , W_∞ はそれぞれ試料の初期重量, t 時間後の重量, 反応終了時の重量である。

(3.2) 式の対数をとると

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} + n \ln(1-x) \quad (3.4)$$

TG 曲線上の 2 点で $\frac{dx}{dt}$, $(1-x)$ および T の値をとり, (3.4) 式に代入してその差をとると, 次式が得られる。

$$\frac{\Delta \ln(dx/dt)}{\Delta \ln(1-x)} = n - \frac{\Delta E \Delta(1/T)}{R \Delta \ln(1-x)} \quad (3.5)$$

このような操作を幾組も行い, 左辺の値を縦軸に, $\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-x)$ を横軸にとれば直線が得られ, 切辺から反応次数 n , 勾配から活性化エネルギー ΔE が求められる。

43)
 o Coats & Redfern の方法

(3.2) 式を積分すると次式が導かれる。

$$\int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} = \int_0^t A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \quad (3.6)$$

右辺の積分は複雑であるが, Coats & Redfern は, 定速昇温を仮定して, 右辺を次式のように近似した。

$$\int_0^t A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \approx A \frac{\Delta E}{\phi R} \left\{ \frac{\exp(-y)}{y^2} - \frac{2}{y^3} \right\} \quad (3.7)$$

ここで, ϕ は昇温速度, y は $\frac{\Delta E}{RT}$ である。

この結果を (3.6) 式に代入して両辺の対数をとることによって次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \ln \left[\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] \quad (n \neq 1) \\ \ln \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] \quad (n = 1) \end{aligned} \right\} = \ln \frac{AR}{\phi \Delta E} \left(1 - \frac{2RT}{\Delta E} \right) - \frac{\Delta E}{RT} \quad (3.8)$$

ここで、左辺の上の式は n が 1 以外の n 次反応に適用され、左辺の下式は 1 次反応に適用される。また右辺第 1 項はほぼ定数と見なせる。そこで、反応次数 n を仮定して左辺の値を縦軸にとり $\frac{1}{T}$ を横軸にとると、仮定した反応次数が正しければ直線が得られ、その勾配から活性化エネルギー ΔE が、右辺第 1 項から頻度因子 A の概略値を推定することができる。

本研究では試料の反応次数 n が未知であるので、まず、Freeman & Carroll の方法で反応次数 n の概略値を求め、つぎにその値に近い整数値を近似的な反応次数と仮定して Coats & Redfern の方法を用いて頻度因子 A と見かけの活性化エネルギー ΔE を求めた。

図 3.4 に示した紙の TG 曲線から、上に述べた方法で紙の熱分解反応速度の解析を行った。TG 曲線から各温度における反応率 x 、反応率変化速度 $\frac{dx}{dt}$ を求めて、Freeman & Carroll の方法で反応率 n を求めた。縦軸に $\Delta \ln(dx/dt) / \Delta \ln(1-x)$ 、横軸に $\Delta(1/T) / \Delta \ln(1-x)$ をとり、プロットした結果を図 3.11 に示す。この最少 2 乗近似直線をとって、その切片から反応次数 n を求めたところ 0.8 であるという結果を得た。そこで、紙の熱分解反応は近似的に 1 次反応であると仮定して Coats & Redfern の方法で頻度因子 A と活性化エネルギー ΔE を求めた。縦軸に $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$ 、横軸に $1/T$ をとり、プロットした結果を図 3.12 に示す。この最少 2 乗近似直線をとって、その勾配から活性化エネルギー ΔE を求めたところ、23.4 kcal/mole であった。

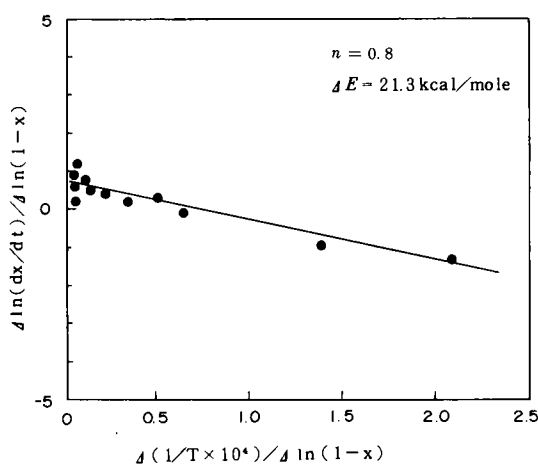


図 3.11 紙のTGをFreeman & Carrollの方法で解析した結果

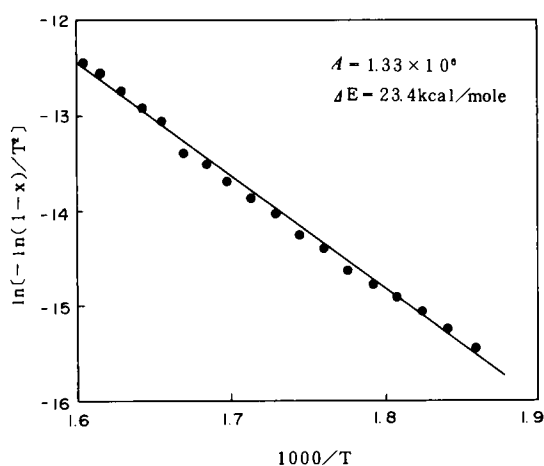


図 3.12 紙のTGをCoats & Redfernの方法で解析した結果

また、(3.8) 式の右辺第 1 項から頻度因子 A を求めたところ、 $1.33 \times 10^5 / \text{sec}$ であった。一方、他の研究者によってセルロースやセルロースを主成分とする物質の活性化エネルギーや頻度因子が求められており、活性化エネルギーはセルロースで 16 ~ 55 kcal/mole、ヘミセルロースで 26.7 kcal/mole、木材で 20.1 ~ 35.8 kcal/mole^{17)~19)} であることが報告されている。頻度因子は木材

で $1.4 \times 10^6 / \text{sec}$ 、セルロースで $2.4 \times 10^6 / \text{sec}$ であることが報告されている。¹⁹⁾ 本研究で求めた紙に関する結果をこれらの結果と比較すると、木材の値によく一致していることがわかる。

厨芥および下水汚泥の熱分解反応速度に関しても、図 3.5、図 3.6 に示した TG 曲線から紙の場合と同様の方法を用いて解析した。その結果、これらの熱分解反応は紙と異なり 2 次反応であった。³⁷⁾ この結果は浦辺が多種類の汚泥を試料とした熱分析結果と一致している。また、活性化エネルギー ΔE は、厨芥では 12.3 kcal/mole 、下水汚泥では 11.3 kcal/mole であった。頻度因子 A は厨芥では $36.1 / \text{sec}$ 、下水汚泥では $48.3 / \text{sec}$ であり、紙よりも低い値となっている。これらの結果から、厨芥および下水汚泥の熱分解反応速度はセルロースを主成分とする物質よりも遅いと考えられるが、これは、これらの物質に多く含まれるたんぱく質や脂質の熱分解特性であると考えられる。

上に述べた一連の結果から、紙、厨芥および下水汚泥の熱分解反応速度は、それぞれ次式のように定式化できる。

○紙の熱分解反応速度式

$$\frac{dx}{dt} = 1.33 \times 10^6 \exp \left(-\frac{23,400}{RT} \right) (1-x) \quad (3.9)$$

○厨芥の熱分解反応速度式

$$\frac{dx}{dt} = 36.1 \times \exp \left(-\frac{12,300}{RT} \right) \times (1-x)^2 \quad (3.10)$$

○下水汚泥脱水ケーキの熱分解反応速度式

$$\frac{dx}{dt} = 48.3 \times \exp \left(-\frac{11,300}{RT} \right) \times (1-x)^2 \quad (3.11)$$

しかし、厳密には上に述べた熱重量分析法による熱分解反応速度の解析は反応が単一の素反応であり、高分子の結合が解裂する率と測定される重量減少率とが一致する場合にのみ有効である。本研究で解析の対象としたバイオマスを構成するセルロースなどの熱分解反応は、後述するように複雑であり、上記の条件を満たしていない。さらにバイオマスはセルロースの他にたんぱく質などを含む混合物であるために、その熱分解反応速度を厳密な意味で把握することは困難である。したがって、本研究で解析を行った熱分解反応速度は、あくまでも重量減少を基準とした見かけの反応速度であることに留意する必要がある。

(c) 示差熱分析法による熱分解反応熱の測定

本研究では、示差熱分析によって得られた各試料の DTA 曲線から以下に述べる方法で熱分解反応熱の概略値を求めた。

ある熱分解反応の DTA 曲線の典型的な例を図 3.13 に示す。このときの反応熱 ΔH は次の Speil⁵⁰⁾ の式で計算される。

$$\Delta H = K \int_0^{\infty} \{ \Delta T - \Delta T_a \} dt = K \cdot A \quad (3.12)$$

ここで、 A (cm²) はDTA 曲線と基線との間の面積に相当し、 K (cal/cm²) は装置や実験条件によって変化する係数である。本研究では、融点および融解熱が既知のIn (融点 156.4℃, 融解熱 6.8 cal/g), Sn (融点 231.9℃, 融解熱 14.4 cal/g), Pb (融点 327.4℃, 融解熱 5.5 cal/g), Zn (融点 419.5℃, 融解熱 27.0 cal/g) を熱量校正用の標準物質とした熱分析を行い、そのDTA 曲線から係数 K を求めた。

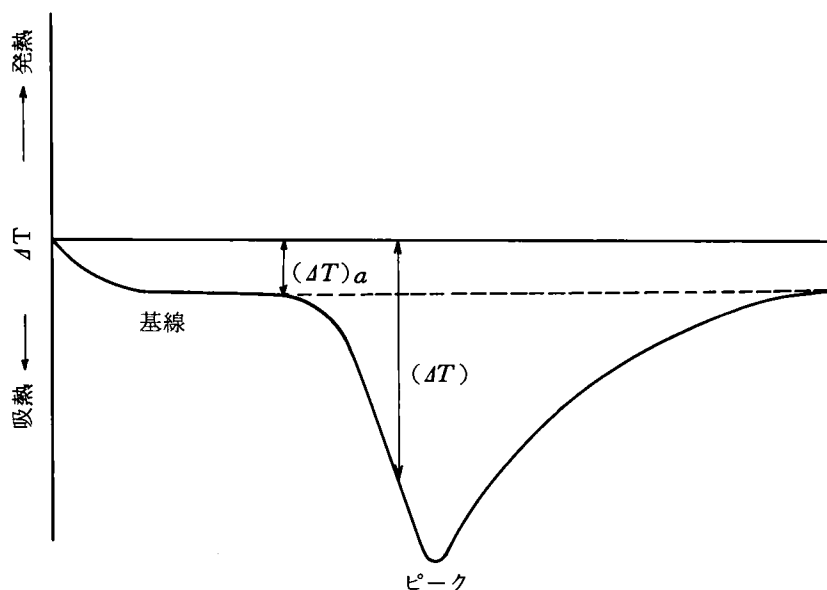


図 3.13 DTA 曲線

紙、厨芥および高分子薬注汚泥のDTA 曲線から上記の方法を用いて各物質の反応熱量の概略値を測定した。結果を表 3.3 に示す。いずれの物質の熱分解反応も吸熱反応であるが、吸熱量は 5 ～ 30 kcal/kg 程度の低い値となっている。

表 3.3 バイオマスの熱分解反応熱

単位: kcal/kg

	単位試料量当り反応熱	単位揮発量当り反応熱*
紙	26	30
厨 芥	7	9
高分子薬注汚泥	9	13

* 熱分解揮発化による単位揮発量当りの反応熱

測定された反応熱は、バイオマスを構成するセルロースなどの高分子内の結合が切断し、低分子化した生成物が揮発化する過程のエンタルピー変化を測定したものである。しかし、後述するよう

にバイオマスの熱分解反応では水や二酸化炭素が生成することから、この過程には分子内の酸素による酸化反応も含まれると考えられ、Sandermannはある種の木材の熱分解反応は若干の発熱反応であると報告している¹⁴⁾。したがって、示差熱天秤で測定される反応熱は、化学結合の切断と酸化反応を含む熱分解反応過程の総括的な反応熱を意味している。

(2) バイオマスの熱分解生成物

絶乾した約2gの試料を3.2.1の(3)で述べた方法によって400, 500, 600, 700, 800℃の温度条件で熱分解し、生成物量および生成物組成の測定を行った。

(a) 紙の熱分解生成物

紙を各温度条件で熱分解したときの生成物は、ガス捕集ビンに捕集されたガス、タール溜に捕集された液状物質および反応器に残留した残渣である。タール溜に捕集された液状物質は、静置後二層に分離したので、下層の粘度の高いタール状の液体をタール、上層の粘度の低い茶色味を帯びた透明な液体をガス液とした。ガス、タール、ガス液および残渣量の試料量に対する重量百分率を生成物収率とし、その熱分解温度条件による変化を図3.14に示す。タールおよびガス液などの液状物質は、タール溜だけでなく一部が反応器やガス捕集ビンなどにも凝縮し全てを捕集することができなかったため、生成物収率の合計は90%程度となっている。

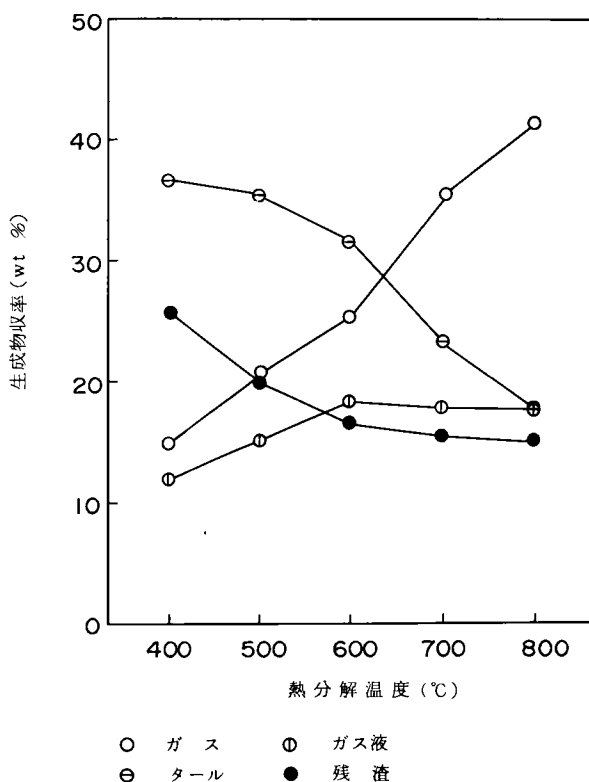


図 3.14 紙の生成物収支

図 3.14 から、400 ～ 600 ℃ の温度条件ではタール生成量が多く、収率は試料の約 35 % である。一方、ガス生成量は少なく 15 ～ 20 % 程度となっている。

残渣量は温度上昇に伴って減少しており、600 ～ 800 ℃ では約 15 % となっている。タールの生成量は 600 ～ 800 ℃ で著しく減少し、その分ガス生成量が増加しており、700 ℃ 以上のガス生成量は 35 ～ 40 % 程度となっている。この現象は、いったん生成したタールがさらに分解してガスに転換する二次的な熱分解によると推察される。ガス液の生成量は 12 ～ 18 % 程度であり、その他の生成物と比較すると温度条件による変化は少ない。これらの生成物収率の結果から、紙を熱分解によって十分に減量化するためには 600 ℃ 以上の温度条件が必要であると考えられる。また、高温条件ほどガス生成量が増加するが、特にガスを目的とするためには 700 ℃ 以上の温度条件が必要であると考えられる。

紙の単位可燃分当たりの各生成ガス量 (mg/g) の熱分解温度条件による変化を図 3.15 に示す。また、生成ガス体積百分率、単位可燃分当たり生成ガス体積 (ml/g) および生成ガス高位発熱量 (kcal/N m³) を表 3.4 に示す。可燃分基準で表わしたのは、灰分量の異なる試料を同じ基準で比較するためである。本実験条件では、メタン (C₂H₆)、エチレン (C₂H₄)、エタン (C₂H₆)、プロピレン (C₃H₆)、プロパン (C₃H₈)、 α -ブチレン (C₄H₈)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂)、H₂ の 9 種類のガスが検出された。図 3.15 より、400 ～ 600 ℃ の温度条件では、

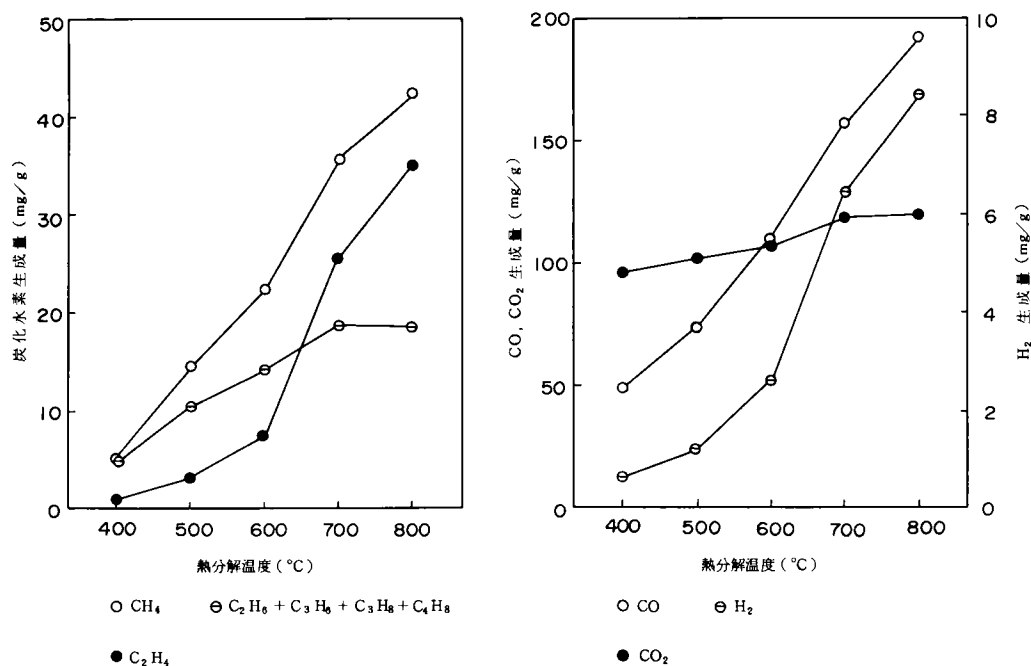


図 3.15 紙の生成ガス量

表 3.4 紙の生成ガス組成

熱分解 温度 ℃	CH ₄ (vol%)	C ₂ H ₄ (vol%)	C ₂ H ₆ (vol%)	C ₃ H ₆ (vol%)	C ₃ H ₈ (vol%)	C ₄ H ₈ (vol%)	CO (vol%)	CO ₂ (vol%)	H ₂ (vol%)	ガス量 (ml/g)	ガス 発熱量 (kcal/Nm ³)
400	6.7	0.7	1.0	0.7	0.5	0.4	37.4	47.0	5.6	104	2,604
500	12.6	1.6	1.6	1.3	0.4	0.5	41.5	33.0	8.6	163	3,725
600	14.4	2.8	1.5	1.6	0.3	0.4	40.7	25.0	13.4	217	4,186
700	16.4	6.1	1.4	1.2	0.2	0.3	34.2	18.2	22.0	333	4,782
800	14.9	6.8	1.0	1.0	0.2	0.3	37.6	14.9	23.1	417	4,812

炭化水素およびH₂ 生成量が少なく、CO、CO₂ が主に生成し、発熱量は2500～3500 kcal/Nm³ 程度の低い値となっている。600→800℃では温度上昇に伴って、CH₄、C₂H₄、COおよびH₂ 生成量が著しく増加するが、CO₂ 生成量はそれほど増加せず温度上昇に伴って発熱量も高くなっている。このことから、タールの二次熱分解により、主にCH₄、C₂H₄、COおよびH₂ が生成するものと推察される。

各熱分解温度条件で生成したタールおよび残渣の元素組成と高位発熱量を表3.5、表3.6に示す。

表 3.5 紙のタール性状

温 度(℃)	元 素 組 成 (wt%)				高位発熱量 (kcal/kg)
	C	H	N	O・その他	
400	47.9	5.9	0.2	46.0	4,380
500	51.0	6.6	0.1	42.3	4,992
600	52.7	6.4	0.1	40.8	5,132
700	53.3	5.8	0.1	40.8	4,924
800	54.2	5.4	0.2	40.2	4,942

表 3.6 紙の残渣性状

温 度(℃)	元 素 組 成 (wt%)				灰 分	高位発熱量 (kcal/kg)
	C	H	N	O・その他		
400	68.1 (80.0)	2.9 (3.4)	0.6 (0.7)	13.5 (15.9)	14.9	5,925
500	71.2 (85.9)	2.6 (3.1)	0.4 (0.5)	8.8 (10.5)	17.1	6,177
600	68.9 (87.8)	1.6 (2.0)	0.2 (0.3)	7.8 (9.9)	21.5	5,677
700	68.6 (90.9)	1.1 (1.5)	0.2 (0.3)	5.6 (7.3)	24.5	5,592
800	70.2 (93.6)	0.5 (0.7)	0.2 (0.3)	4.1 (5.4)	25.5	5,535

() 内は可燃分基準

この表からタールの元素組成の変化を見ると、400～500℃の低温条件で生成するタールは試料の元素組成と類似しているが、温度上昇に伴って炭素含有率が高くなり、水素および酸素含有率が低くなっている。これは前述したタールの二次熱分解によって元素組成が変化することによると考えられる。

残渣の元素組成の変化を見ると、温度上昇に伴って炭素含有率が高くなり、炭化がより進行することがわかる。ガス液の分析をガスクロマトグラフィーを用いて行った結果、主成分は水であり、その他に酢酸、メチルアルコール、アセトアルデヒドが含まれることが判明した。

本研究では、タールの元素組成およびガス液の定性分析のみを行ったが、Madorsky, Schwenkerらは紙の主成分であるセルロースの熱分解によって生じる液状物質の組成分析を行った。その結果、液状物質の成分は水、レボグルコサンを主成分とし、その他はギ酸、酢酸、メチルアルコール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトン、アクロレイン、メチルエチルケトン、フルフラールなどであると報告している。^{10) 11) 16)}

このように、本研究ではセルロースを主成分とするバイオマスの代表として紙の熱分解生成物特性について検討したが、2.3で述べた結果などから考えると、木材などの他のセルロースを主成分とするバイオマスの熱分解生成物特性も、上に述べた紙の特性と類似していると推察される。

b) 厨芥の熱分解生成物

厨芥を各温度条件で熱分解したときの生成物は、ガス捕集ビンに捕集されたガス、タール溜に捕集された液状物質および反応器に残留した残渣である。タール溜に捕集された液状物質は、静置後、紙と同様に二層に分離したので、下層のタール状物質をタール、上層の茶色味を帯びた透明な液体をガス液とした。紙と同様に、ガス、タール、ガス液および残渣収率の熱分解温度条件による変化を図3.16に示す。

この図から、400～600℃の温度条件ではタール生成量が約30%と多く、ガス生成量は10～20%と少ないことがわかる。残渣量は温度上昇に伴って減少し、600～800℃では18%程度となっている。タール生成量は紙と同様に600→800℃で著しく減少し、その分ガス生成量が増加しており、700℃以上では30～35%程度となっている。ガス液生成量は紙よりもやや少なく、約15%であり温度条件による変化も少なくなっている。これらの結果から、厨芥を熱分解によって充分に減量化するためには、600℃以上の温度条件が必要であると考えられる。また、600℃以上の高温条件ではタールが紙の場合と同様に二次熱分解し、ガス生成量が増加すると考えられる。

厨芥の単位可燃分当たりの各生成ガス量 (mg/g) の熱分解温度条件による変化を図3.17に示す。また、生成ガス体積百分率、可燃分当たりの生成ガス体積 (ml/g) および生成ガス高位発熱量 (kcal/Nm³) を表3.7に示す。これらの結果を見ると、400～600℃の温度条件では、CO、CO₂ が主に生成し、600℃以上では温度上昇に伴って炭化水素ガス、CO、H₂ 生成量の増加が著しいがCO₂ 生成量はそれほど増加しておらず、ガス発熱量も高くなっている。このことから、タールの

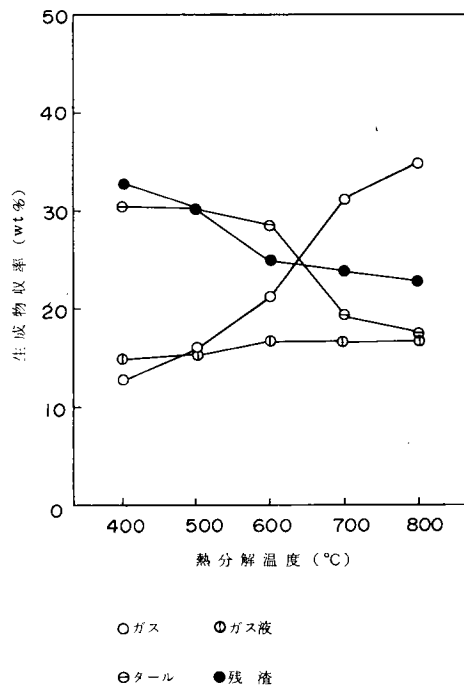


図 3.16 厨芥の生成物収率

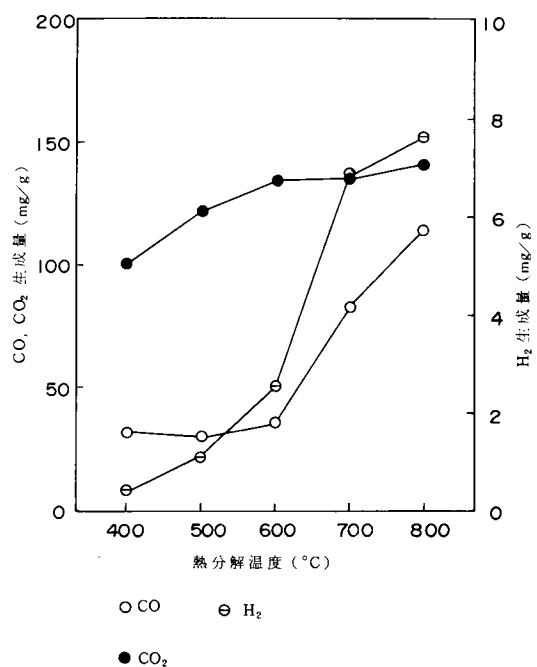
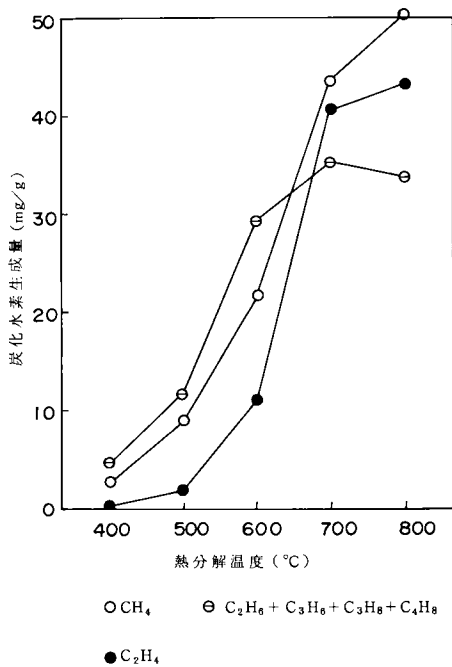


図 3.17 厨芥の生成ガス量

二次熱分解によって炭化水素ガス、COおよびH₂が生成すると考えられる。また、個々のガス生成量を紙のものと比較すると炭化水素ガスおよびCO₂の生成量が多く、COの生成量が少なくなっており、ガス発熱量は若干高くなっている。

表 3.7 厨芥の生成ガス組成

熱分解温度 (℃)	CH ₄ (vol%)	C ₂ H ₄ (vol%)	C ₂ H ₆ (vol%)	C ₃ H ₆ (vol%)	C ₃ H ₈ (vol%)	C ₄ H ₈ (vol%)	CO (vol%)	CO ₂ (vol%)	H ₂ (vol%)	ガス量 (m/g)	ガス発熱量 (kcal/Nm ³)
400	3.9	0.5	1.6	0.5	0.8	0.3	28.9	57.7	5.8	89	2,145
500	10.4	1.2	3.1	1.0	1.0	0.7	20.5	52.1	10.0	118	3,252
600	16.5	4.9	3.8	3.3	1.2	1.0	16.0	37.7	15.6	182	5,171
700	18.7	10.0	2.3	2.8	0.2	0.8	20.5	21.1	23.6	327	5,894
800	18.9	9.2	2.0	2.1	0.3	0.8	24.5	19.3	23.0	376	5,675

各熱分解温度条件で生成したタールおよび残渣の元素組成および高位発熱量を表3.8、表3.9に示す。タールの元素組成は400～500℃では紙と同様に試料の元素組成と類似しているが、温度上昇に伴って炭素および窒素含有率が高くなり、水素および酸素含有率が低くなっている。これは、前述したタールの二次熱分解によってタールの元素組成が変化するものと考えられる。また、窒素含有率が高くなるのは、窒素化合物であるタールが二次熱分解しにくいものであり、窒素を含まないタールが主に二次熱分解することによると推定される。

残渣の元素組成も紙のものと比較すると窒素含有率が高い。また、温度上昇に伴って炭素含有率が高くなり、炭化が進行していることを示している。ガス液をガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、紙と同様に水が主成分であることが判明した。

表 3.8 厨芥のタール性状

温度 (℃)	元素組成 (wt%)				高位発熱量 (kcal/kg)
	C	H	N	O・その他	
400	55.7	7.3	4.9	32.1	5,871
500	58.4	7.2	5.8	28.6	6,183
600	61.4	6.1	7.2	25.3	6,121
700	61.6	5.2	10.3	22.9	5,908
800	61.5	4.9	10.2	23.4	5,799

表 3.9 厨芥の残渣性状

温度 (°C)	元 素 組 成 (wt%)					高位発熱量 (kcal /kg)
	C	H	N	O・その他	灰分	
400	52.5 (73.4)	2.6 (3.6)	3.6 (5.0)	12.8 (18.0)	28.5	4,626
500	53.8 (77.6)	0.8 (1.2)	2.8 (4.0)	11.9 (17.2)	30.7	4,121
600	53.7 (85.9)	0.6 (1.0)	2.4 (3.8)	5.8 (9.3)	37.5	4,235
700	55.3 (90.8)	0.5 (0.8)	2.2 (3.6)	3.0 (4.8)	39.0	4,203
800	54.5 (91.6)	0.4 (0.7)	2.2 (3.7)	2.4 (4.0)	40.5	4,344

() 内は可燃分基準

窒素含有率の高い厨芥については、3.2.2の(3)の(b)で述べた方法によって、熱分解により生成するアンモニア (NH_3) およびシアン化水素 (HCN) 量の測定を行った。単位可燃分当たりのこれらの生成量の温度条件による変化を図 3.18 に示す。この図から、 NH_3 は 400°C の低温度条件でも生成し、温度条件の上昇に伴って生成量が増加することがわかる。 HCN は 400～500°C の温度条件ではほとんど生成しないが、600°C 以上では温度上昇に伴って生成量が急激に増加している。

このように厨芥の熱分解生成物の全般的な特性は、紙の特性と類似しているが、これは、厨芥が紙の主成分であるセルロースやセルロースと構造がよく似たデンプンなどの炭水化物を多く含むために、その熱分解生成物の特性が強く表われたものと考えられる。しかし、個々の生成物量を比較すると、紙よりもタール生成量が多くガスおよびガス液生成量が少ないこと、炭化水素ガスおよび CO_2 生成量が多く、 CO 生成量が少ないこと、窒素含有率の高いタールおよび NH_3 、 HCN などの窒素化合物が生成することなどの相異点がある。これは厨芥に含まれるたんぱく質や脂質などの熱分解による影響と考えられる。また、2.3 で述べた結果から考えると成分が厨芥と類似している草葉や農業廃棄物などの他のバイオマスの熱分解生成物特性も、上に述べた厨芥の特性と類似しているものと推察される。

(c) 下水汚泥の熱分解生成物

下水汚泥（高分子薬注汚泥）を各温度条件で熱分解したときの生成物は、紙と同様にガス、液状物質および残渣である。また、液状物質は、静置後二層に分離したので、下層のタール状物質をタール、上層の茶色味を帯びた透明な液体をガス液とした。ガス、タール、ガス液および残渣収率の熱分解温度条件による変化を図 3.19 に示す。

下水汚泥は灰分が多いので紙および厨芥と比較すると残渣量が多くなっている。400～600°C の

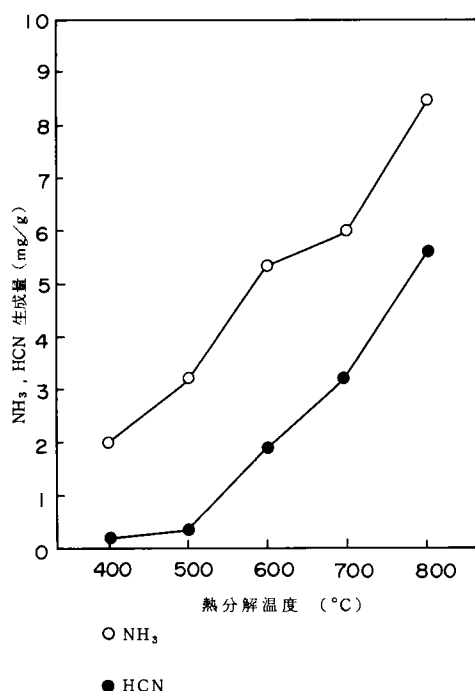


図 3.18 厨芥のNH₃, HCN生成量

の温度条件ではタール生成量が約 30%と多く、ガス生成量は 10～13%と少ない。600→800℃では温度上昇に伴ってタールおよび残渣量が減少し、ガス生成量が増加していることがわかる。しかし、このタール生成量が減少しガス生成量が増加する現象は紙および厨芥ほど顕著ではなく、これらの物質よりもタール生成量が多く、ガス生成量が少なくなっている。したがって、下水汚泥のタールは高温条件でも二次熱分解しにくいものであると推察される。ガス液生成量は紙および厨芥より少なく約 10%であり、温度条件による変化も少ない。

下水汚泥の単位可燃分当たりの各生成ガス量 (mg/g) の熱分解温度条件による変化を図 3.20 に示す。また、生成ガス体積百分率、単位可燃分当たりの生成ガス体積 (ml/g)、生成ガス高位発熱量を表 3.10 に示す。これらの結果から、400～600℃の温度条件ではCO、CO₂ が主に生成するが、600℃以上では温度上昇に伴って炭化水素ガス、CO、H₂生成量が増加するなど各生成ガス量の熱分解温度条件による変化の傾向および生成ガス組成は厨芥のものと類似していることがわかる。しかし、可燃分当たりの生成ガス量は少なく厨芥の 70%程度となっている。

下水汚泥を各熱分解温度条件で熱分解した際に生成したタールおよび残渣の元素組成および高位発熱量を表 3.11、表 3.12 に示す。タールは窒素含有率が厨芥のものより高くなっているが、炭素含有率および窒素含有率が温度上昇に伴って高くなるほどの温度条件による元素組成の変化傾向は厨芥のものと類似している。窒素含有率が高くなるのは、厨芥の場合と同様に窒素化合物のタールが二次熱分解しにくい性質のものであることによると推察される。また、残渣の窒素含有率も厨芥

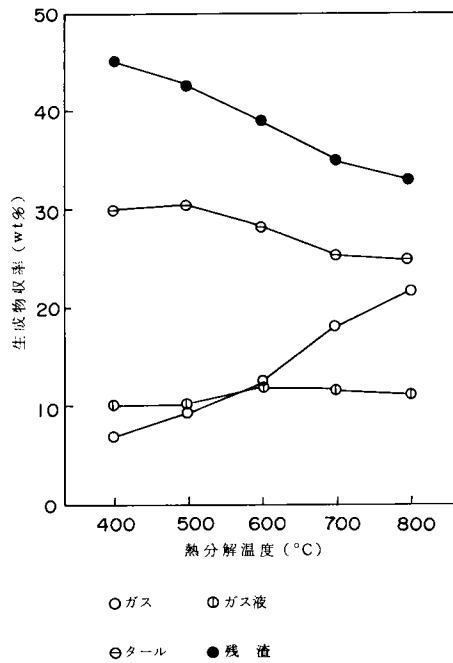


図 3.19 高分子薬注汚泥脱水ケーキの生成物収率

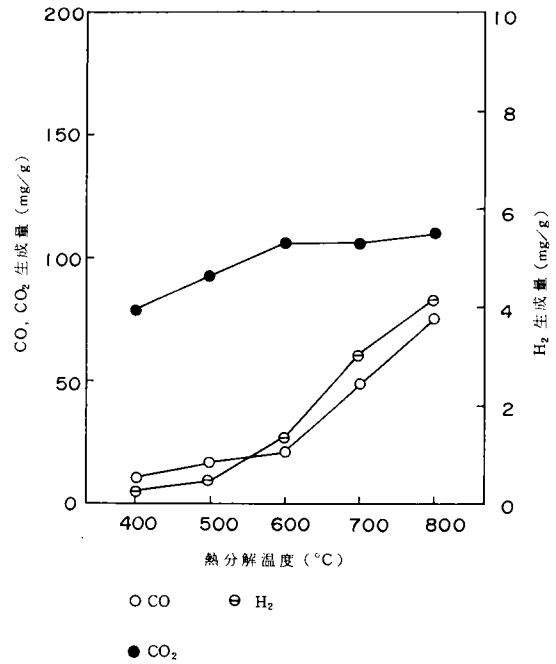
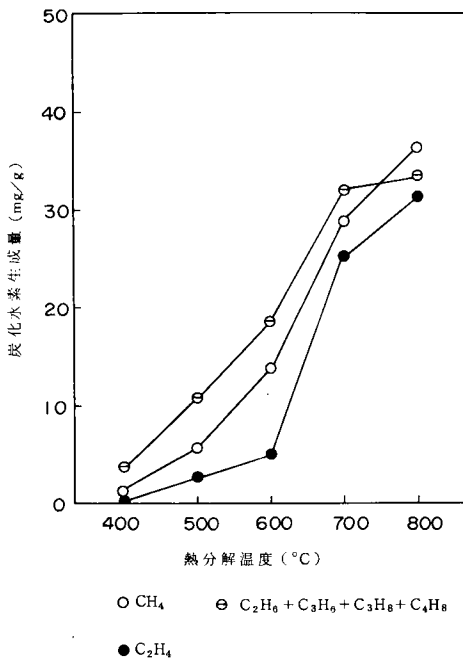


図 3.20 高分子薬注汚泥の生成ガス量

のものより高くなっている。ガス液は、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、紙および厨芥と同様に水が主成分であることが判明した。

表 3.10 高分子薬注汚泥の生成ガス組成

熱分解温度 (℃)	CH ₄ (vol%)	C ₂ H ₄ (vol%)	C ₂ H ₆ (vol%)	C ₃ H ₆ (vol%)	C ₃ H ₈ (vol%)	C ₄ H ₈ (vol%)	CO (vol%)	CO ₂ (vol%)	H ₂ (vol%)	ガス量 (ml/g)	ガス発熱量 (kcal / Nm ³)
400	3.4	1.0	1.1	0.9	0.9	0.8	14.4	72.1	5.4	55	1,881
500	9.8	2.6	2.8	2.3	1.3	0.8	15.6	57.3	7.3	82	3,557
600	15.9	3.2	3.5	2.9	1.5	0.9	14.8	44.8	12.5	120	4,646
700	19.5	9.8	4.6	3.7	0.8	0.8	18.8	26.3	16.7	206	6,215
800	19.7	9.6	3.2	2.8	0.6	0.9	23.4	21.8	18.1	25.7	6,100

表 3.11 高分子薬注汚泥のタール性状

温度 (℃)	元素組成 (wt%)				高位発熱量 (kcal/kg)
	C	H	N	O・その他	
400	67.3	8.7	10.5	13.8	7,743
500	69.1	8.2	10.5	12.2	7,773
600	71.0	7.1	11.3	10.6	7,610
700	71.0	6.1	12.2	10.7	7,305
800	71.2	5.7	12.1	11.0	7,192

表 3.12 高分子薬注汚泥の残渣性状

温度 (℃)	元素組成 (wt%)					高位発熱量 (kcal/kg)
	C	H	N	O・その他	灰分	
400	31.5 (72.7)	2.3 (5.3)	4.0 (9.2)	5.5 (12.8)	56.7	3,073
500	30.9 (79.4)	1.2 (3.1)	2.9 (7.5)	5.1 (13.0)	61.6	2,667
600	27.6 (78.2)	1.0 (2.8)	2.8 (7.9)	3.9 (11.1)	64.7	2,391
700	25.4 (85.8)	0.7 (2.4)	2.2 (7.4)	1.3 (4.4)	70.4	2,177
800	23.5 (89.7)	0.5 (1.9)	1.2 (4.6)	1.0 (3.8)	73.8	1,992

() 内は可燃分基準

厨芥と同様に下水汚泥についても熱分解による NH_3 およびHCN生成量の測定を行った。単位可燃分当たりのこれらの生成量の温度条件による変化を図3.21に示す。この結果を図3.18に示した厨芥のものと比較すると可燃分当たりの窒素含有率が高いために生成量は厨芥よりも多くなっているが、生成量の温度上昇に伴う変化傾向は厨芥のものと類似していることがわかる。

上に述べたように、下水汚泥の熱分解生成物の特性は、紙のものとはかなり異なっている。また、厨芥と比較すると生成ガス組成などは類似しているが、タール生成量が多くガス、ガス液が少ないこと、 NH_3 およびHCN生成量が多く、タールの窒素含有率が高いなどの相違点がある。これは下水汚泥がたんぱく質を多く含むために、その熱分解生成物の特性が強く表われたものと考えられる。

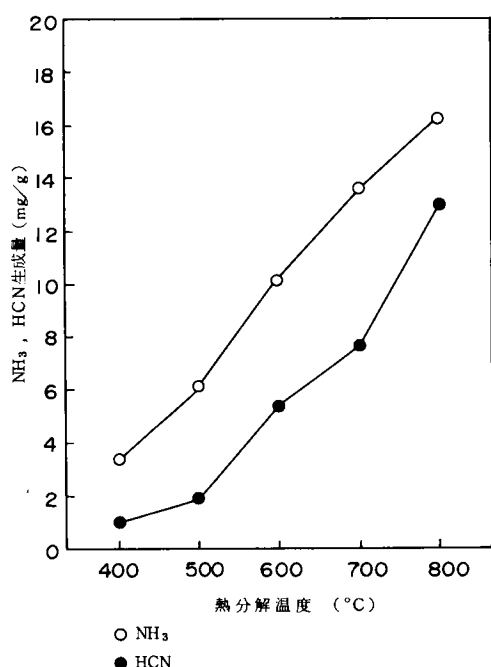


図 3.21 高分子薬注汚泥の NH_3 、HCN生成量

(3) バイオマスの熱分解機構

バイオマスは、物質によって異なるがセルロースなどの炭水化物、たんぱく質および脂質などの多くの成分によって構成されており、その熱分解機構は各成分の熱分解機構が複合したものになると推定される。したがって、各成分の熱分解機構を把握する必要があるが、特に主成分であるセルロースおよびたんぱく質の熱分解機構を把握することが重要である。

3.1で述べたようにセルロースの熱分解機構に関する研究は、Madorsky, Tang らなど多くの研究者によって行われている^{9)~26)}。その主な反応は、 $-\text{OH}$ 基の関与する脱水反応、セルロースを構成するD-グルコピラノース環の間のC-O結合（グルコシド結合）の開裂によるレボグルコサンなどのピラノース環を有した化合物を主成分とするタールの生成反応、リング内で結合力の弱いC-

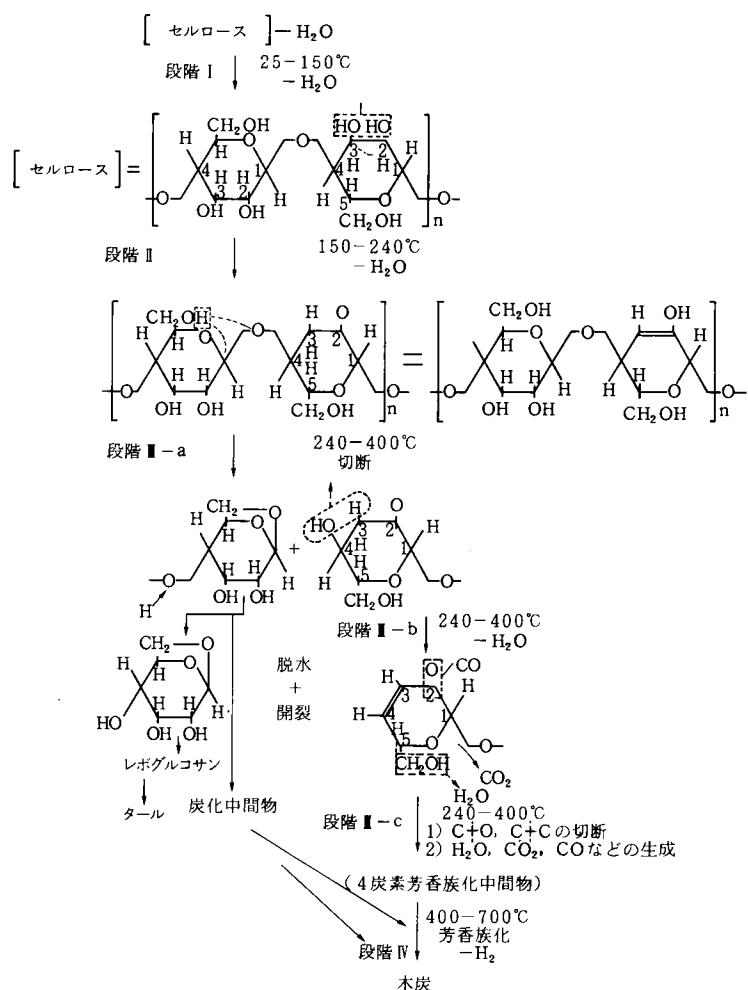
-O結合や、それに接したC-C結合の開裂による H_2O 、 CO 、 CO_2 の生成反応である⁹⁾。また、C-O結合やそれに接したC-C結合はC-C結合やC-H結合より結合解離エネルギーが低いことが知られており⁵¹⁾、3.3で述べるプラスチックと比較すると熱分解開始温度が低く、吸熱である反応熱量も小さな値になると考えられる。また、残渣は残留した炭素が芳香属化したもので、最終的にはグラファイト構造を形成することが明らかにされている⁹⁾¹⁴⁾²⁰⁾。Tangらはこれらの分解機構を図3.22のように整理している⁹⁾。(2)で述べたように、セルロースを主成分とする紙およびセルロースやでんぷんなどの炭水化物を主成分とする厨芥を400～500℃の温度条件で熱分解した場合には、主な生成物はタール、水を主成分とするガス液、 CO および CO_2 であり、概略図3.22に示したような機構で熱分解すると推察される。

一方、Shafizadehらは、上に述べたようなセルロースが直接熱分解する一次熱分解(primary pyrolysis)の他に、生成したタールがさらに熱分解して、炭化水素、 CO 、 CO_2 、 H_2 および有機酸、アルコール、アルデヒドなどの低分子化合物を生成する二次熱分解(secondary pyrolysis)も重要であることを指摘している²³⁾²⁴⁾。(2)で述べたように、紙や厨芥などのセルロースを主成分とする固形有機物を600℃以上の温度条件で熱分解した場合には、温度上昇に伴ってタール生成量が減少し、 CH_4 、 C_2H_4 、 CO 、 H_2 などの低分子ガス生成量が増加する結果を得たが、これは高温条件では二次熱分解反応が顕著に起こることを示しているものと推察される。

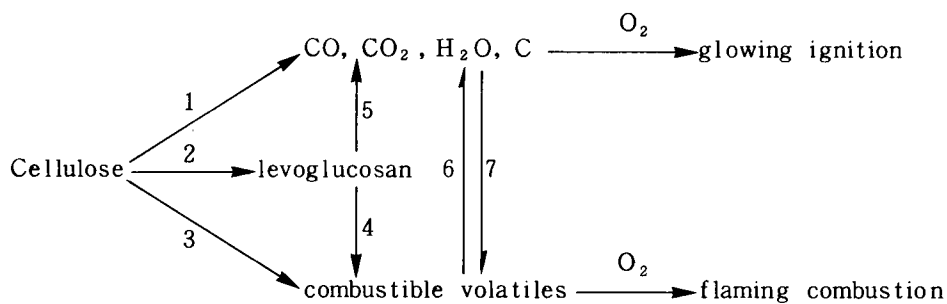
また、Shafizadehは、セルロースの一次熱分解反応は、レボグルコサンや炭化水素などの可燃性物質を生成する分解反応と、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、炭化物を生成する分解反応の競合する並列反応であり、高温、高速加熱条件では前者の反応経路が優先し、低温、低速度加熱条件では後者の経路が優先すると述べている。また、この競合は分子の選択安定性によるものであり、低速加熱ではセルロースはその最も弱い結合が切断するのに十分な時間を得ることになり、炭素の再結合により安定な炭化物を多く生成すると述べている²³⁾。そして、一次熱分解反応過程と二次熱分解反応過程を合わせて、セルロース熱分解反応過程を模式的に図3.23のように整理している。

一方、たんばく質の熱分解機構は、セルロースの場合のように工業的にも重要ではなかったために、研究例は少ない⁵²⁾。そこで、ここではたんばく質の熱分解機構を下水汚泥のようなたんばく質を多く含む物質の熱分解実験結果から推察した。

たんばく質はセルロースなどの炭水化物と異なり、窒素を含むことを特徴としているので、たんばく質の熱分解機構を推察する場合には、熱分解における窒素の挙動を把握しておく必要がある。そこで、下水汚泥中窒素がタール、残渣、 NH_3 およびHCNなどの生成物へ移行する割合を前述した高分子薬注汚泥の熱分解実験結果から求めた。結果を図3.24に示す。この図から、残渣に残留する窒素は400℃ですでに30%であり、熱分解温度の上昇に伴って減少していることがわかる。 NH_3 、HCNとなる窒素は400～500℃の温度条件では少ないが、600℃以上では温度上昇に伴って増加している。タールとなる窒素は50～60%と多いが、その量は温度上昇に伴って若干減少し



9) 図 3.22 セルロースの熱分解機構



23) 図 3.23 セルロースの熱分解・燃焼過程

ている。この結果から、たんぱく質は低温度条件でも分解しやすく主にタールを生成するが、温度上昇に伴って NH_3 、 HCN も生成することがわかる。

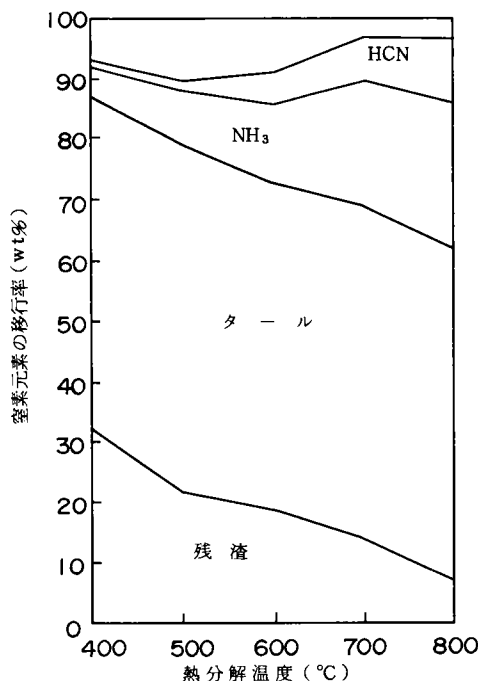


図 3.24 高分子薬注汚泥窒素元素の熱分解生成物への移行率

たんぱく質はポリアミド物質であり、炭素骨格をした主鎖にアミド基などの窒素や酸素のヘテロ原子や原子団が入った構造をしている。一般に $\text{C}-\text{O}$ 結合や $\text{C}-\text{N}$ 結合などのヘテロ原子と炭素原子の結合は $\text{C}-\text{C}$ 結合よりも弱いことから、低温度条件でも図 3.25 に示すようにヘテロ原子と炭素原子の結合が優先的に切断し、⁵²⁾高級炭化水素や高級アミンなどを主成分とするタールを生成すると考えられる。また、カルボキシル基やアミノ基を端にもった分子が多く、これらが図 3.26、図 3.27 に示す様な反応によって、 CO_2 や NH_3 を生成すると考えられる。⁵⁴⁾ HCN の生成機構は明らかではないが、守川はアミンの脱水素反応により生じるニトリルの熱分解および、いったん生成した NH_3 の二次的⁵⁵⁾反応によって生成する機構を提案している。

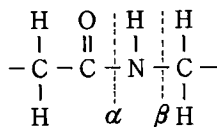


図 3.25 アミド結合の開裂

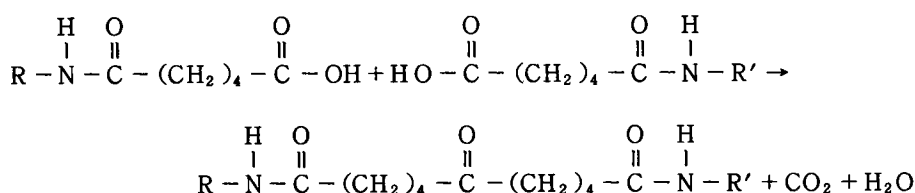


図 3.26 カルボキシル基からのCO₂生成機構

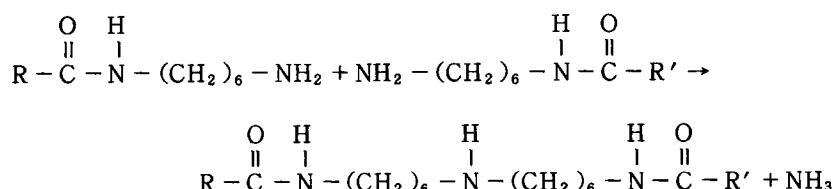


図 3.27 アミノ基からのNH₃生成機構

このように、たんぱく質の熱分解ではタールが多く生成するが、このタールも高温条件では二次熱分解すると考えられる。しかし、たんぱく質含有率の高い下水汚泥は高温条件でもタール生成量が多く、温度上昇に伴ってタールの窒素含有率が高くなること、また、前述したように、タールとなる窒素量が高温条件でもそれほど低下しないことから、たんぱく質から生成するタールはセルロースなどの炭水化物から生成するタールと比較すると二次熱分解しにくいものと推定される。たんぱく質から生成したタールが分解しにくいのは、タールが高級炭化水素や高級アミンなどのような主鎖が切断しにくいC-C結合を持つ炭素骨格構造をした物質を多く含むためであると考えられる。

このように、多くの物質の混合物であるバイオマスの熱分解機構は、その代表的な成分であるセルロースおよびたんぱく質の熱分解機構だけに注目しても極めて複雑であり、多くの分解反応が複雑な形で逐次あるいは並列的に進行すると考えられる。また、生成した液状物質は実際には数十種類の化合物の混合物であり、熱分解反応を一般の化学量論的な形式で表わすことは困難である。そこで、バイオマスの熱分解生成物をガス（炭化水素ガス、CO、CO₂、H₂、NH₃、HCN）、タール（常温で液状の有機物）、水、残渣（チャーと灰分）として総括的にとらえ、複雑な熱分解反応を図3.28に示すような簡単な模式図で表わした。

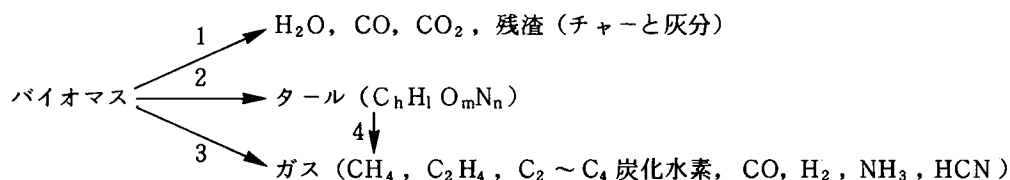


図 3.28 バイオマス熱分解反応の模式図

この図で、1, 2, 3はShafizadehが指摘した競合する三つの主要な一次熱分解反応経路である。1は主にCO, CO₂, 水および炭化物（チャー）を生成する反応経路、2はタール（C_hH_lO_mN_n）を生成する反応経路、3はガスを生成する反応経路であり、低温度で加熱速度が遅い条件では1の反応経路が優先し、高温度で加熱速度が速い条件では2, 3の反応経路が優先する。本研究で行った実験では試料を高温度条件にいきなりさらす方法で行ったが、その結果400～600℃では生成物収支はそれほど変化せず、700℃以上の高温度条件でも水、CO₂の生成量が変化しなかった。したがって、本実験のように加熱速度がある程度速い条件における熱分解では、温度条件の変化によってこれらの一次熱分解反応経路の優先度はそれほど変化しないと推察される。

4は一次熱分解反応で生成したタールが600℃以上の高温度条件でさらに熱分解して主にCH₄, C₂H₄, CO, H₂を、たんぱく質を含む物質ではそれらに加えてNH₃, HCNなどの低分子ガスを生成する二次熱分解反応である。本研究の実験結果からわかるように、ガス化を目的とした高温度条件におけるバイオマスの熱分解では二次熱分解反応が生成ガス量に与える影響は非常に大きいと考えられる。そこで、第4章で紙および厨芥の二次熱分解反応の解析を詳しく行っている。

3.3 プラスチックの熱分解反応^{1) 2)}

3.3.1 はじめに

本研究では多種類のプラスチックのうち、製造量が多く都市ごみにも多く混入してくるポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）の熱分解反応について検討する。

従来からこれらのプラスチックの熱分解反応に関する研究はプラスチックの構造解析、プラスチック材料の耐熱性、プラスチック廃棄物の処理および有効利用の観点から多くの研究がなされている。各プラスチックの熱分解生成物については、小型熱分解装置や熱分解ガスクロマトグラフィーなどを用いて、真空中、窒素雰囲気などの不活性雰囲気下で熱分解する方法で測定が行われている。その結果、熱分解温度条件によって異なるが、PE, PPなどのポリオレフィン類は多種類の炭化水素を生成し、^{56)～61)} PSはモノマーを多く生成することが報告されている。^{62)～66)} また、PVCは塩化水素を多く生成し、炭素の環化反応によって炭化物を生成することが報告されている。^{67)～73)}

各プラスチックの熱分解反応速度は、目的生成物の生成速度測定や熱重量分析法（TGA）によって解析されている。その結果、同種のプラスチックでも測定方法の違い、製造条件に基づく分子量分布や結合状態の違いによって得られた反応次数や活性化エネルギーに関する値は若干異なっている。プラスチックの熱分解反応に伴う熱的变化は示差熱分析法（DTA）や示差走査熱量分析法（DSC）によって解析されているが、プラスチックの熱分解反応はC—C結合の連鎖的な切断によるものであることから、一般に吸熱反応であることが報告されている。^{74) 75)} ^{76)～78)} ^{79)～81)}

各プラスチックの熱分解機構は、前述した熱分解生成物の測定結果や熱分析結果を解析すること

によって、多くの研究者によって提案されている。一般にプラスチックの熱分解機構は、主鎖の骨格構造、側鎖の構造、架橋の度合、分子配列などによって異なり、例えばPE、PPの熱分解機構は主鎖のC-C結合のランダム分解であり^{82)~84)}、PSの熱分解機構は重合成長の逆反応によってモノマーが次々に生成する解重合反応であり^{82) 85) 86)}、PVCの熱分解機構は側鎖の分裂による脱塩化水素反応と、それに引き続く主鎖の切断であることが報告されている^{67) 87) 88)}。

上に述べたように、プラスチックの熱分解機構の解析を目的とした研究は多いが、一方では熱分解プロセスの操作条件が熱分解生成物に与える影響を把握する観点から幾つかの研究が行われている。例えば村田や黒木らは流通管型反応装置を用いてPE、PP、PSを熱分解し、温度条件や滞留時間などの操作条件が生成物に与える影響を検討している^{89)~92)}。猪俣らは2軸スクルー式熱分解装置によりPE、PPの熱分解を行い温度条件と生成物との関係を検討している⁹³⁾。西崎らは小型流動熱分解装置を用いてPS、アタクチックポリプロピレン（APP）およびPVCを熱分解し、流動条件や温度条件が生成物に与える影響を検討している^{94)~96)}。プラスチックの熱分解反応に対する触媒の効果に関する研究も幾つか行われており、山本らはシリカアルミナはPSに対してはベンゼンやエチルベンゼンの生成量を増加させる効果があり⁹⁷⁾、山田らは酸化鉄はPEに対してガス生成量を増加させる効果があることを報告している⁷⁹⁾。

このように、プラスチックの熱分解反応に関する研究はバイオマスの場合と比較すると数も多く、より詳しく解析されているが、その多くは耐熱性や熱分解油化を目的とした低温度条件における熱分解反応に関する研究であり、熱分解ガス化に必要な高温条件における熱分解反応に関する研究は少ない。

そこで、本研究ではPE、PS、PVCを試料としてバイオマスと同様に熱分析および小型回分式熱分解装置を用いた熱分解実験を行い、これらの実験結果や既に報告されている各プラスチックの熱分解機構に関する研究結果を解析することにより、高温条件における熱分解反応について検討した。

3.3.2 実験方法

(1) 供試材料

都市廃棄物を構成するプラスチック製品等の原料であるポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)を熱分解実験に供した。各種の性状を表3.13に示す。

表 3.13 プラスチック試料の性状

	元素組成 (wt%)							高位発熱量 (kcal/kg)	備 考
	C	H	N	S	Cl	O	灰分		
ポリエチレン樹脂	85.6	14.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10,748	4mmφ×3mmのペレット
ポリスチレン樹脂	92.2	7.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9,661	4mmφ×3mmのペレット
塩化ビニル樹脂	45.2	5.6	0.0	0.0	48.8	0.3	0.1	5,579	厚さ5mmの板

(2) 示差熱天秤による熱分析

真空理工製示差熱天秤TGD-1500を用いて 3.2.2 の(2)で述べる手順で各試料15~20mgを窒素雰囲気下で熱分析し、熱重量曲線(TG曲線)および示差熱曲線(DTA曲線)を求めた。

(3) 回分式熱分解装置による熱分解実験

(a) ガス、タール、残渣等の測定

3.2.2 の(3)で述べた装置(図3.2参照)を用いて同様の手順で各物質を熱分解し、生成物量、ガス組成、タール組成などを測定した。

(b) 塩化水素の測定

3.2.2 の(3)で述べた装置(図3.2参照)を用いて、PVCの熱分解反応によって生成する塩化水素(HCl)の測定を行った。この場合、ガス吸収ビンの吸収液は水酸化ナトリウム溶液を用い、チオシアン酸第二水銀法⁹⁸⁾で分析した。

3.3.3 実験結果と考察

(1) プラスチックの熱分析

(a) 熱重量・示差熱変化

プラスチックの熱分解に伴う重量減少や熱的变化の概略を把握するために、約20mgの試料を窒素気流中(200ml/min)、10℃/minの昇温速度で常温から900℃まで加熱したときのTG・DTA曲線を図3.29~図3.31に示す。

図3.29に示したPEのDTA曲線を見ると110℃を付近から吸熱側に变化し始め、一つのピークが見られる。TG曲線には変化が認められないことから、これはPEの融解に相当する変化が起きていることを示している。また、DTA曲線は290℃付近から再び吸熱側へ変化し始めるが、TG曲線には変化が見られない。この結果から、この段階でPEの熱分解による低分子化が開始するが、その生成物は沸点が高いために揮発せず、重量減少が見られないものと推察される。TG曲線は380℃付近から変化し始め、同時にDTA曲線も吸熱側へ変化している。この結果から、PEの本格的な熱分解は380℃以上で起こり、熱分解生成物は沸点が雰囲気温度以下であるために揮発化すると考えられる。重量減少速度と示差熱変化は470℃で最大となる。490℃を過ぎるとTG・DTA曲線に変化は見られず、重量減少率からPEの全てが熱分解揮発化したことを示している。

図3.30に示したPSのDTA曲線は200℃付近からわずかに吸熱側に変化しているが、TG曲線には変化が見られない。この結果から、PSの熱分解による低分子化は200℃以上で開始すると推察される。TG曲線は300℃付近から変化し始め、同時にDTA曲線も吸熱側へ急激に変化しており、熱分解揮発化が起きていることを示している。重量減少速度と示差熱変化は420℃で最大となっている。470℃を過ぎるとTG・DTA曲線に変化が見られず、PSの全てが熱分解揮発化したことを示している。

図3.31に示したPVCのTG・DTA曲線を見ると、PEおよびPSのものと異なり2段階の変化

が認められる。最初、TG曲線は220℃付近から変化し始め、同時にDTA曲線も吸熱側へ変化して⁸⁷⁾⁸⁸⁾いる。この第一段階の変化は、PVCの脱塩化水素反応によるものである。重量減少速度およびDTA曲線の変化は約290℃最大となり、重量減少率が約350℃で57%に達したところでTG曲線は一定となり、DTA曲線も基線にもどる。TG曲線は360℃付近から再び変化し始め、DTA曲線も吸熱側へ変化し始める。この第二段階の変化は、脱塩化水素反応の生成物が熱分解揮発化していることを示している。重量減少速度およびDTA曲線の変化は約440℃で最大となり、重量減少が約520℃で91%に達したところで一定となる。

以上に、代表的なプラスチックであるPE, PS, PVCのTG・DTA曲線について検討したが、比較のためにこれらのTG曲線とPP, PET等の他のプラスチックのTG曲線を合わせて図3.32に示す。この結果を見ると、各プラスチックはそれぞれ特徴のあるTG曲線を有していることがわかる。これは各プラスチックの熱分解機構が異なることによるが、一部のプラスチックの熱分解機構については本項の(3)で述べている。また、参考として本多らが測定した熱硬化性プラスチックのTG曲線を図3.33に示す。この結果から、都市ごみとして廃棄される量が少ない熱硬化性プラスチックは、熱可塑性プラスチックと比較すると熱分解揮発化しにくいことがわかる。

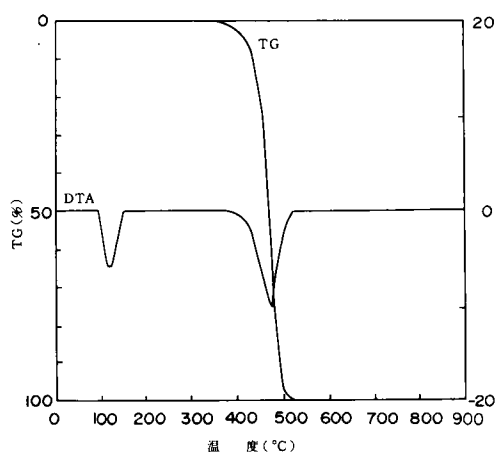


図 3.29 ポリエチレンのTG・DTA曲線

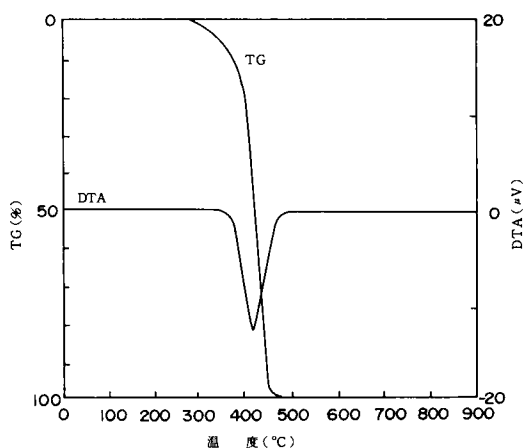


図 3.30 ポリスチレンのTG・DTA曲線

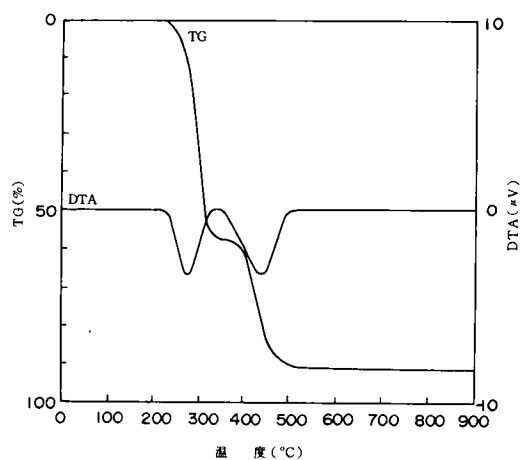
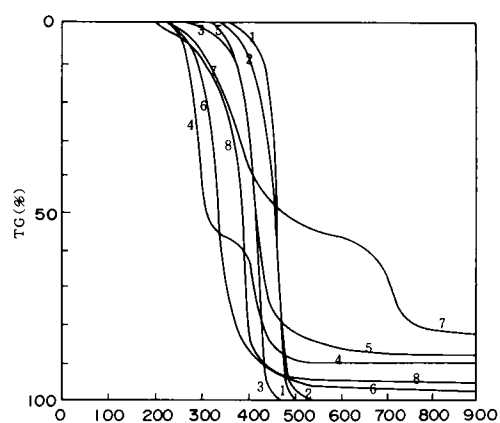
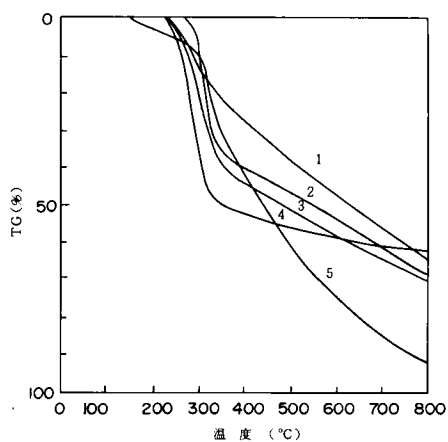


図 3.31 ポリ塩化ビニルのTG・DTA曲線



- | | |
|-------------|------------|
| 1 : ポリエチレン | 5 : ポリエステル |
| 2 : ポリプロピレン | 6 : ナイロン |
| 3 : ポリスチレン | 7 : アクリル |
| 4 : ポリ塩化ビニル | 8 : ゴム |

図 3.32 プラスチックのTG曲線



- | | |
|-------------|------------|
| 1 : フェノール樹脂 | 4 : ユリア樹脂 |
| 2 : グアナミン樹脂 | 5 : メラミン樹脂 |
| 3 : ベークライト | |

図 3.33 熱硬化性プラスチックのTG曲線

(b) 熱重量分析法による熱分解反応速度の解析

PE, PS および PVC の熱分解反応速度をバイオマスと同様に次式のような形式で定式化した。

$$\frac{dx}{dt} = A \exp - \left(\frac{\Delta E}{RT} \right) (1-x)^n \quad (3.13)$$

ここで, A , ΔE , R , n , T , t はそれぞれ頻度因子 (1/sec), 活性化エネルギー (kcal/mole), 気体定数 ($^{\circ}\text{K} \cdot \text{mole/kcal}$), 反応次数, 絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$), 時間 (sec) である。また, 反応率 x は分解率を重量減少のフラクシオンとして表示したものであり, 次式で示される。

$$x = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_{\infty}} \quad (3.14)$$

ここで, W_0 , W_t , W_{∞} はそれぞれ試料の初期重量, t 時間後の重量, 反応終了時の重量である。反応速度の解析は, それぞれの TG 曲線を用いて 3.2.3 の (1) で述べた Freeman & Carroll と Coats & Redfern の方法によって行った。

図 3.29 に示した PE の TG 曲線から各温度条件における反応率 x , 反応率変化速度 $\frac{dx}{dt}$ を求めて, Freeman & Carroll の方法で反応次数 n を求めた。縦軸に $\Delta \ln(dx/dt)/\Delta \ln(1-x)$, 横軸に $\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-x)$ をとり, プロットした結果を図 3.34 に示す。この最小 2 乗近似直線をと, その切片から反応次数 n を求めたところ, 0.9 であった。そこで, PE の熱分解反応は近似的に 1 次反応であると仮定して Coats & Redfern の方法で頻度因子 A と活性化エネルギー ΔE を求めた。縦軸に $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$, 横軸に $1/T$ をとり, プロットした結果を図 3.35 に示す。この最小 2 乗近似直線をと, その勾配から活性化エネルギー ΔE を求めたところ, 59.9 kcal/mole であった。また, 頻度因子 A は $1.76 \times 10^{15}/\text{sec}$ であった。他の研究者によって行われた PE の熱分解速度の解析では, 活性化エネルギー ΔE は 48~69 kcal/mole であることが報告されているが^{42) 76)}, 本研究結果は, それとよく一致していることがわかる。

図 3.30 に示した PS の TG 曲線から PE の場合と同様の方法を用いて PS の熱分解反応速度の解析を行った。その結果, PS の熱分解反応は 1 次反応であり, 活性化エネルギー ΔE は 39.5 kcal/mole, 頻度因子 A は $1.83 \times 10^{10}/\text{sec}$ であった。他の研究者によって行われた PS の熱分解反応速度の解析では, 活性化エネルギー ΔE は 35~77 kcal/mole の範囲で報告されている。^{43) 77) 78)} 同種類のプラスチックでも活性化エネルギーが異なるのは, 分子量分布や, 側鎖などの構造が製造過程によって異なるためである。

PVC の熱分解反応は, 前に述べたように約 350 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度条件で起こる脱塩化水素反応と, その生成物の熱分解反応の二段階に分かれている。そこで, 図 3.31 に示した PVC の TG 曲線から各段階の熱分解反応についてそれぞれ反応速度の解析を行った。

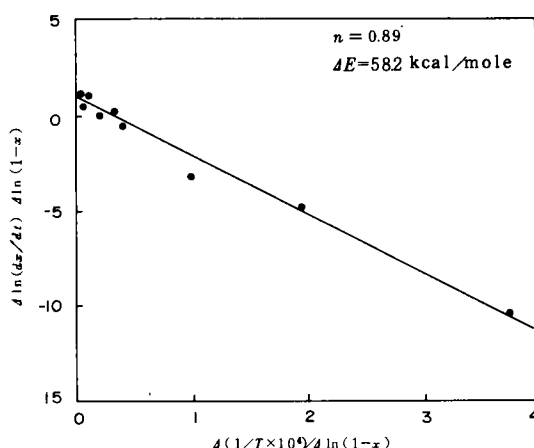


図 3.34 ポリエチレンのTGをFreeman & Carrollの方法で解析した結果

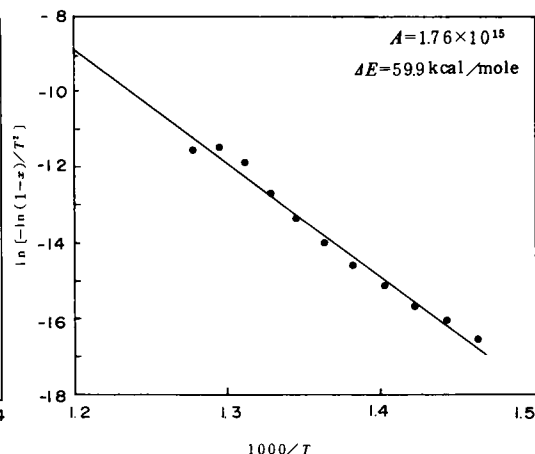


図 3.35 ポリエチレンのTG曲線をCoats & Redfernの方法で解析した結果

第1段階の熱分解反応において、反応率 x を次式で定義した。

$$x = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_{350}} \quad (3.5)$$

ここで、 W_0 、 W_t 、 W_{350} はそれぞれ試料の初期重量、 t 時間後の重量、 350°C における重量である。このように反応率を定義して、PEの場合と同様の方法を用いて反応速度の解析を行った。その結果、PVCの第1段階の熱分解反応（脱塩化水素反応）は1次反応であり、活性化エネルギー ΔE は 33.6 kcal/mole 、頻度因子 A は $5.37 \times 10^{10}/\text{sec}$ であった。

第2段階の熱分解反応については、反応率 x を次式で定義した。

$$x = \frac{W_{350} - W_t}{W_{350} - W_\infty} \quad (3.16)$$

ここで、 W_{350} 、 W_t 、 W_∞ はそれぞれ 350°C における重量、 t 時間後の重量、反応終了時の重量である。このように反応率を定義して、PEの解析法と同様の方法を用いて反応速度の解析を行った。その結果、PVCの第2段階の熱分解反応は2次反応であり、活性化エネルギー ΔE は 44.9 kcal/mole 、頻度因子 A は $5.07 \times 10^{11}/\text{sec}$ であった。

これらの結果から、PE、PSおよびPVCの熱分解反応速度は、それぞれ次式のように定式化できる。

・ PEの熱分解反応速度式

$$\frac{d x}{d t} = 1.76 \times 10^{15} \exp \left(-\frac{59,900}{R T} \right) (1-x) \quad (3.17)$$

・ PSの熱分解反応速度式

$$\frac{d x}{d t} = 1.83 \times 10^{10} \exp \left(-\frac{39,500}{R T} \right) (1-x) \quad (3.18)$$

・ PVCの熱分解反応速度式

第1段階（脱塩化水素反応）

$$\frac{d x}{d t} = 5.37 \times 10^{10} \exp \left(-\frac{33,600}{R T} \right) (1-x) \quad (3.19)$$

第2段階

$$\frac{d x}{d t} = 5.07 \times 10^{11} \exp \left(-\frac{44,900}{R T} \right) (1-x)^2 \quad (3.20)$$

このように、本研究では各プラスチックの熱分解反応速度の解析を熱重量分析法を用いて行った。しかし、プラスチックの熱分解機構も後述するように、幾つかの素反応が組み合わさったものであり、また、熱分解による低分子化の過程では、分子量が一定量以下になりその沸点が雰囲気温度以下になった段階で初めて揮発化し、重量減少が起こるために、実際の反応率と重量減少率が一致しない。したがって、これらの熱重量分析法によって求めた熱分解反応速度は、あくまでも重量減少を基準とした見かけの反応速度であることに留意する必要がある。

(c) 示差熱分析法による熱分解反応熱の測定

PE、PSおよびPVCのDTA曲線から3.2.3の(1)で述べた方法によって、これらの熱分解反応熱の概略値を求めた。PEでは約110℃付近で融解に伴う熱変化が見られたので、その結果から融解熱も求めた。PVCでは、第1段階と第2段階のそれぞれの熱分解反応熱を求めた。結果を表3.14に示す。この結果、いずれの物質の熱分解反応も吸熱反応であった。

表 3.14 プラスチックの熱分解反応熱

単位：kcal/kg

試料	ポリエチレン樹脂		ポリスチレン樹脂	ポリ塩化ビニル樹脂	
	融解熱	熱分解反応熱	熱分解反応熱	脱塩化水素反応熱	熱分解反応熱
単位試料量当り	30	320	330	90	220
単位揮発量当り	—	320	330	160	640

このうち、PE、PSの反応量当りの反応熱量は約 300 kcal/kg であり、バイオマスの反応熱量と比較すると 1 オーダー程度大きな値となっている。これは、PE や PS の熱分解反応が、主に結合解離エネルギーが大きい C-C 結合や C-H 結合の切断によるためであると考えられる。また、この反応熱量は、2.2 で述べたプラスチックの発熱量の実測値と元素組成から発熱量を推算する式による計算値との差にはほぼ一致している。推算式は炭素や水素元素が単体で存在すると仮定した燃焼熱から計算するものであるが、実際には C-C 結合や C-H 結合で結合された高分子物質であるので、その結合が切断して単体になるのに必要な熱量を考慮する必要がある。上に述べた結果から、その熱量は測定された反応熱とほぼ一致することがわかる。

PVC の第 1 段階の熱分解反応（脱塩化水素反応）の反応量当りの反応熱は PE、PS のものよりも低くなっている。これは、PVC の C-Cl 結合の結合解離エネルギーが C-C 結合の解離エネルギーよりも低いことによると考えられる。一方、第 2 段階の熱分解反応の反応量当りの反応熱量は高くなっている。第 2 段階の熱分解反応は後述するように二重結合を持つ安定なポリエンの分解反応であるため、反応熱量は高くなると考えられる。

(2) プラスチックの熱分解生成物

約 2 g の試料を 3.2.3 の (3) で述べた方法によって 500、600、700、800℃ の温度条件で熱分解し、生成物量および生成物組成の測定を行った。

(a) ポリエチレンの熱分解生成物

PE の熱分解生成物は、ガス溜に捕集されたガス、タール溜に捕集された液状物質および反応器壁に付着した炭素質物質である。また、500℃ 以上の温度条件では試料の全量が熱分解揮発化し、残渣として残留するものはなかった。液状物質は捕集時には流動性を有するが、室温まで冷却されるとワックス状となった。ここでは、液状物質を分解油と呼ぶ。

ガス、分解油および炭素質物質生成量の試料量に対する重量百分率を生成物収率とし、その熱分解温度条件による変化を図 3.36 に示す。この図より、500℃ では主に分解油が生成し、ガスおよび炭素質物質の生成量は非常に少ないことがわかる。600 → 800℃ では温度条件の上昇に伴って分解油生成量が減少し、ガス生成量が増加することを示している。特に 700℃ 以上の温度条件でガス生成量が多く、試料の 45～50% 程度となっている。炭素質物質生成量も温度条件に伴ってわずかに増加している。

これらの結果から、PE を 500℃ 以上の温度条件で熱分解した場合には主に分解油が生成するが、熱分解温度の上昇に伴って、分解油が二次熱分解を起こしてガスに転換し、ガス生成量が増加すると考えられる。したがって、ガス収率を上げるためには高温条件ほど有利であるが、特にガス化を目的とするためには 700℃ 以上の温度条件が必要であると考えられる。

PE の単位可燃分当たりの各生成ガス量 (mg/g) の熱分解温度条件による変化を図 3.37 に示す。また、生成ガス体積百分率、単位可燃分当たり生成ガス体積 (ml/g) および生成ガス高位発熱量

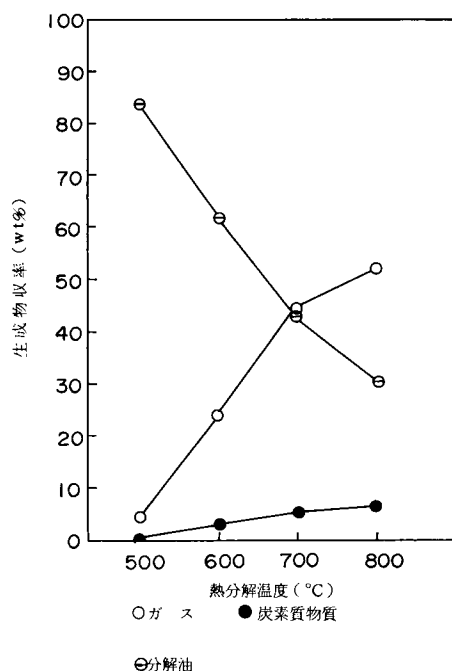


図 3.36 ポリエチレンの熱分解生成物収率

(kcal/Nm^3) を表 3.15 に示す。PE の熱分解ガスは、主にこれらの図表に示した炭素数 4 以下の 7 種類の炭化水素および H_2 であった。これらの結果より、 $600 \rightarrow 800^\circ\text{C}$ では温度上昇に伴って CH_4 、 C_2H_4 、 H_2 の生成量が増加することがわかる。したがって、分解油は二次熱分解によって、主にこれらの低分子ガスを生成すると推定される。

表 3.15 ポリエチレンの生成ガス組成

熱分解温度 (°C)	CH_4 (vol %)	C_2H_4 (vol %)	C_2H_6 (vol %)	C_3H_6 (vol %)	C_3H_8 (vol %)	C_4H_8 (vol %)	C_4H_{10} (vol %)	H_2 (vol %)	生成ガス体積 (ml/kg)	高位発熱量 (kcal/Nm^3)
500	12.9	18.4	13.2	21.0	10.6	10.3	5.6	7.9	28	18,310
600	21.1	26.0	10.4	23.1	2.4	5.0	—	12.1	193	15,070
700	29.3	33.1	9.1	14.9	1.2	2.5	—	9.9	385	13,840
800	33.9	29.7	4.9	13.5	1.0	4.0	—	13.0	490	13,230

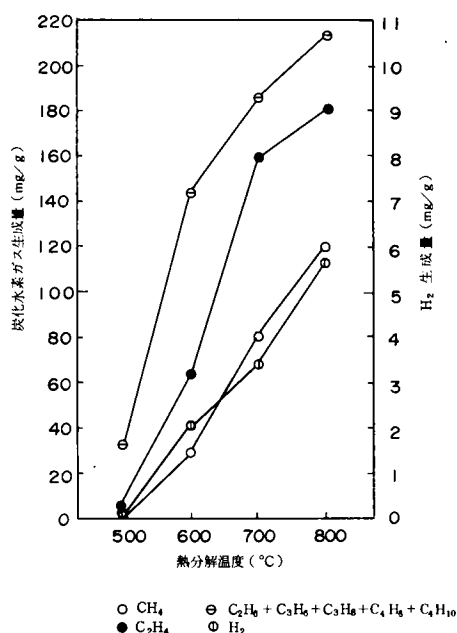


図 3.37 ポリエチレンの熱分解ガス生成量

各熱分解温度条件で生成した分解油の元素組成と高位発熱量を表 3.16 に示す。炭素および炭素含有率から、分解油は脂肪族炭化水素であると推察される。また、温度上昇に伴って水素含有率が減少し、オレフィン (C_nH_{2n}) の元素組成に近くなっている。本研究では、分解油の元素組成のみを測定しているが、分解油の成分は多くの研究者によって分析されている。これらの結果では、分解油は炭素数が 5 ～ 30 の直鎖脂肪族炭化水素であることが報告されている。^{80) 93)}

表 3.16 ポリエチレンのタール組成

熱分解温度 (°C)	元素組成 (wt %)		高位発熱量 (kcal/kg)
	C	H	
500	84.5	15.5	11,420
600	84.5	15.5	11,370
700	85.3	14.6	11,220
800	85.8	14.2	11,130

(b) ポリスチレンの熱分解生成物

PS の熱分解生成物は、ガス溜に捕集されたガス、タール溜に捕集された黄色味を帯びた透明な液状物質および反応器壁に付着した炭素質物質であった。液状物質は以下分解油と呼ぶことにする。また、500℃以上の温度条件では、試料の全量が熱分解揮発化し、残渣として反応器に残留するも

のはなかった。ガス，分解油および炭素質物質収率の温度条件による変化を図 3.38 に示す。

この図より，PSの主な生成物は分解油であり，温度条件の上昇に伴ってガス生成量および炭素質生成量がわずかに増加していることがわかる。

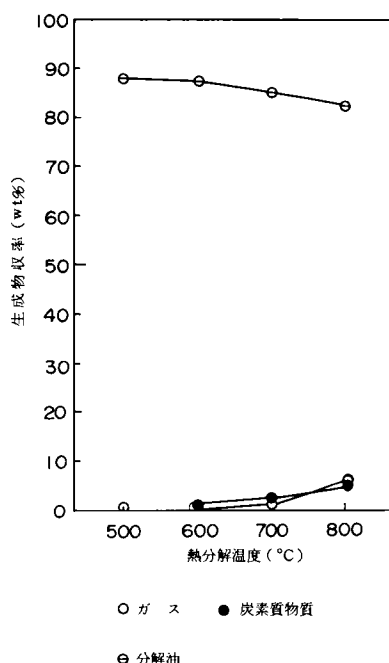


図 3.38 ポリスチレンの熱分解生成物収率

PSの単位可燃分当たりの各生成ガス量 (mg/g) を表 3.17 に示す。生成ガスは4種類の炭化水素および H_2 であり，800℃の高温条件でも生成量は少ない。これらの結果からPSはガスを生成しにくい物質であると考えられる。

表 3.17 ポリスチレンの熱分解ガス生成量

単位：mg/g

熱分解温度 (°C)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	H ₂	合計
500	—	0.5	—	0.4	—	0.9
600	0.1	0.9	0.1	0.8	—	1.9
700	2.5	5.6	0.7	4.5	0.1	13.4
800	43.1	14.1	1.7	4.9	3.3	67.1

各熱分解温度条件で生成した分解油の元素組成と高位発熱量を表3.18に示す。炭素および水素含有率から，分解油は芳香族化合物が主成分であると考えられる。本研究では，分解油の元素組成のみを測定しているが，分解油の成分は他の研究者によって分析されている。その結果では，分解油

の主成分はスチレンモノマーであり、その他に二量体、三量体、メチルスチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの多種類の芳香族化合物が含まれることが報告されている。^{81) 92) 96)}

表 3.18 ポリスチレンの分解油性状

熱分解温度 (°C)	元素組成 (wt %)		高位発熱量 (kcal/kg)
	C	H	
500	92.1	7.9	9,620
600	92.7	7.3	9,410
700	93.8	6.2	9,240
800	94.0	6.0	9,130

(c) ポリ塩化ビニルの熱分解生成物

PVCの熱分解生成物は塩化水素、塩化水素以外のガス、タール溜に捕集された液体と炭素質物質が混合した黒色のタール状物質、反応器壁に付着した炭素質物質および反応器に残留した残渣であった。そこで、タール状物質はタール、炭素質物質と残渣を合わせたものは残渣とする。

塩化水素、塩化水素以外のガス、タールおよび残渣収率の熱分解温度条件に対する変化を図 3.39 に示す。この図より、主な生成物は塩化水素およびタールであり、塩化水素以外のガス生成量は少ないことがわかる。また、温度上昇に伴って塩化水素、タール、ガス生成量はわずかに増加しており、残渣量は減少している。塩化水素生成量から試料中塩素が塩化水素となった割合を計算すると、500℃で72%、800℃で90%であった。これらの結果から、500℃以上の温度条件では塩化水素を生成する脱塩化水素反応とタールやガスを生成する熱分解反応が起こることがわかる。また、塩素収支から、塩化水素以外の塩素化合物も生成すると考えられる。

PVCの単位可燃分当たりの塩化水素以外の各生成ガス量 (mg/g) の熱分解温度条件による変化を表 3.19 に示す。塩化水素以外には表に示す5種類の炭化水素、CO、CO₂ およびH₂の8種類のガスが生成するが、800℃の高温条件でも生成量は10%程度であり、PVCは塩化水素以外のガスを生成しにくい物質であることがわかる。また、純粋なPVCは酸素を全く含まない物質であるが、実験に使用したものは可塑剤を含むことから、その熱分解によってCO、CO₂ が生成すると考えられる。

PVCの熱分解によって生成したタールの元素組成および高位発熱量を表 3.20 に示す。700～800℃の温度条件では、混入する炭素質物質が多く、炭素含有率が高くなっているが、炭素および水素含有率から主成分は芳香族化合物であると推定される。本研究では、生成するタール状物質の元素組成のみを測定しているが、その組成分析は他の研究者によって行われている。その結果、タール状物質の成分は、ベンゼン、スチレン、ナフタリン、トルエン、エチルベンゼン、 β -メチルスチレン、ビニルトルエン、キシレンの芳香族化合物および各種脂肪族炭化水素であるが、その他^{87)～73)}

にモノクロベンゼン、ジクロベンゼン、クロルスチレンなどの芳香族塩化物も含まれることが報告⁷²⁾されている。

表 3.19 ポリ塩化ビニルの熱分解ガス生成量

単位：mg/g

熱分解温度 (°C)	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂	H ₂	合計
500	10.3	4.4	7.5	4.7	4.1	1.1	2.6	0.1	34.4
600	14.0	6.6	8.7	8.4	1.6	1.2	3.1	0.6	44.2
700	29.1	10.2	8.2	5.4	1.6	2.1	3.7	2.3	62.6
800	34.1	15.0	7.1	9.0	0.8	3.2	4.6	4.7	78.5

表 3.20 ポリ塩化ビニルのタール性状

熱分解温度 (°C)	元素組成 (wt %)		
	C	H	その他
500	89.4	8.9	1.7
600	90.3	8.6	1.1
700	92.5	6.7	0.8
800	93.3	5.4	1.3

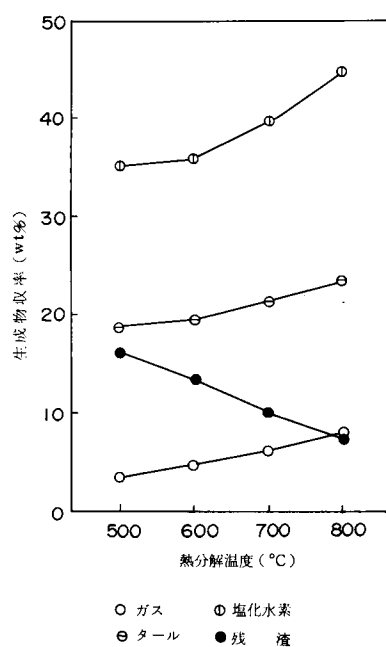


図 3.39 ポリ塩化ビニルの熱分解生成物収率

生成した残渣の元素組成を表 3. 21 に示す。その結果から、残渣のほとんどが炭素であることがわかる。

表 3. 21 ポリ塩化ビニルの残渣性状

熱分解温度 (℃)	元 素 組 成 (wt %)			
	C	H	その他	灰分
500	95.4	3.3	0.2	1.0
600	96.0	2.8	0.1	1.1
700	96.1	1.8	0.1	1.1
800	97.4	1.4	0.1	1.1

(3) プラスチックの熱分解機構

プラスチックについては、多くの研究者によって種々の熱分解機構が推定されてきている。そこで、ここでは PE、PS および PVC の熱分解実験結果からこれらの熱分解機構について検討するとともに、複雑な熱分解機構を簡単な形式で整理した。

(a) ポリエチレンの熱分解機構

(2) で述べたように、熱分解によって主に炭化水素および水素を生成するが、Shimha らは、炭化水素を生成する熱分解機構は、概略図 3. 40 に示す開始、逆生長、連鎖移動、停止の 4 種類の反応からなる連鎖反応機構であるとしている。^{12) 82) ~ 84)}

(2) で述べたように、500～600℃の低温度条件では、主に炭素数が 5 以上の常温では液状の炭化水素を生成する結果を得たが、これは PE が (iii) のラジカル移動の反応によって低分子化して揮発化するが、低分子化が十分に進行しない段階で連鎖反応が停止することによって考えられる。600℃以上の温度条件では、温度上昇に伴って炭素数 4 以上の炭化水素ガスの生成量が増加する結果を得た。また、沢口らは 600～800℃の温度条件で PE を熱分解した結果、反応器における滞留時間が長いほどガス状の炭化水素生成量が増加することを報告している。⁹¹⁾ これらの結果から、PE の高温条件における熱分解機構は、上に述べた機構で生成揮発した炭素数の多い炭化水素や炭化水素ラジカルが (iii) のラジカル移動反応によってさらに熱分解し、低分子化がかなり進行した段階で連鎖反応が停止するものと考えられる。

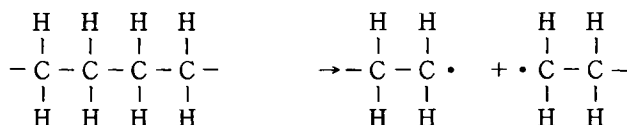
また、700℃以上では H₂ および炭素質物質生成量が多くなるが、このうち H₂ の生成は高温条件で起こる C-H 結合の切断により生じた水素ラジカル同志の結合によって考えられ、炭素質物質の生成は水素を引き抜かれた炭素格骨がグラファイト化することによって考えられる。

上に述べてきたように、PE の熱分解機構は、幾つかの素反応が組み合わさった一連の連鎖反応であり、反応を化学量論的な形式で表わすことは困難である。そこで、前節に述べたバイオマスの場合と同様に、PE の熱分解反応過程を図 3. 41 に示すような簡単な模式図で表わした。この図で、

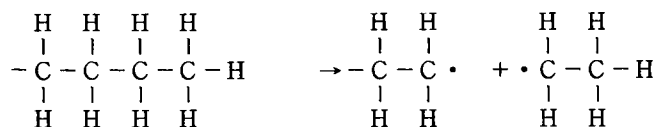
1の反応はPEが主にラジカル移動反応によって低分子化し、炭素数の多い常温で液体の炭化水素を生成する一次熱分解反応である。2の反応は、一次熱分解反応によって生成した炭化水素が逆生長反応やラジカル移動反応およびC-H結合の開裂反応によってさらに熱分解し、炭素数が4以下の炭化水素ガス、 H_2 および炭素質物質を生成する二次熱分解反応である。このようにPEの場合もバイオマスと同様に二次熱分解反応がガス生成量に与える影響は大きいと考えられる。この二次熱分解反応については第4章で詳しく検討している。

(i) 開始反応

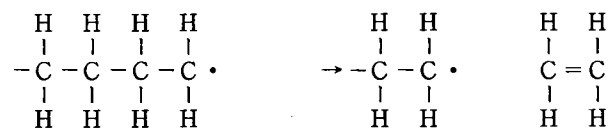
(a) ランダムな切断



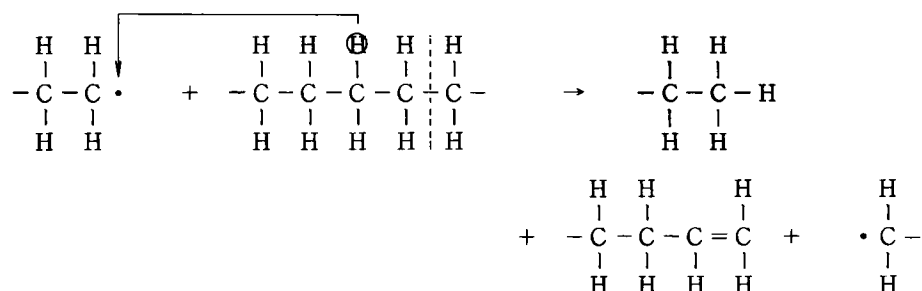
(b) 末端の分裂



(ii) 逆生長反応



(iii) ラジカル移動



(iv) 停止反応

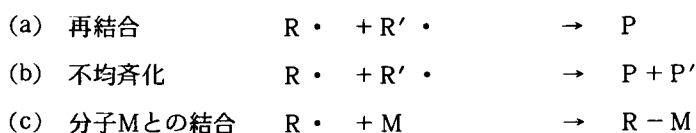


図 3.40 ポリエチレンの熱分解機構

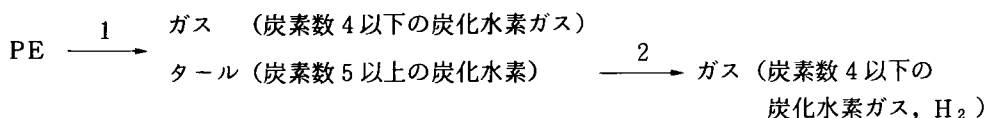
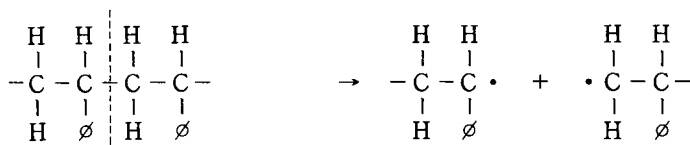


図 3.41 ポリエチレンの熱分解反応の模式図

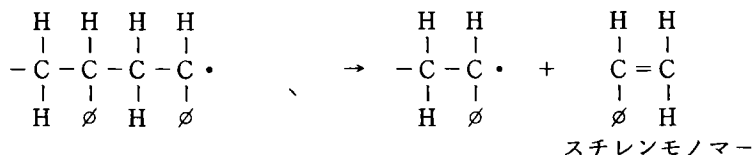
(b) ポリスチレンの熱分解機構

(2)で述べたようにPSは熱分解反応によって主にスチレンモノマー、二量体、三量体および種々の芳香族炭化水素を生成するが、Jellinek, Madorskyらは、スチレンモノマー、二量体および三量体を生成する熱分解機構は、概略図3.42に示す開始、逆生長、連鎖移動、停止の4種類の反応からなる連鎖反応機構であると報告している。⁶²⁾⁷⁷⁾黒木らは、トルエン、 α -メチルスチレンは、図3.43に示す二量体、三量体の二次分解反応により生成すると報告している。⁹⁹⁾Madorskyらは、ベンゼンやフェニルグループは図3.44に示す機構で生成すると推定している。¹²⁾⁶⁵⁾本研究で行った実験では、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 などの炭化水素ガスもわずかに生成する結果を得たが、Madorskyは高温条件における炭化水素の生成は、モノマーの分解によると推定している。¹²⁾⁶⁵⁾また、実験では700℃以上の温度条件で H_2 および炭素質物質の生成が認められたが、このうち、 H_2 はC-H結合の切断によって生成すると考えられ、炭素質物質は、水素を引き抜かれたベンゼン環がグラファイト化することにより生成すると考えられる。

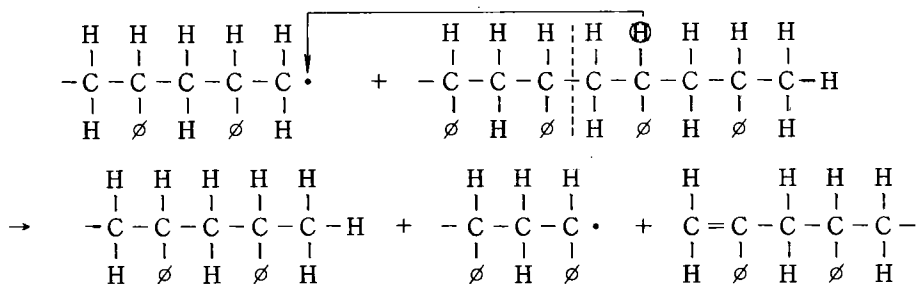
(i) 開始反応



(ii) 逆生長反応



(iii) ラジカル移動



(つづく)

(iv) 停止反応

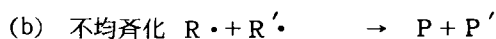
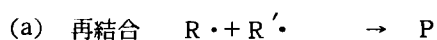


図 3.42 ポリスチレンの熱分解機構

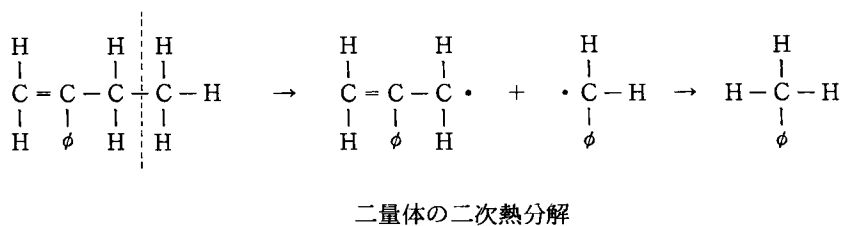
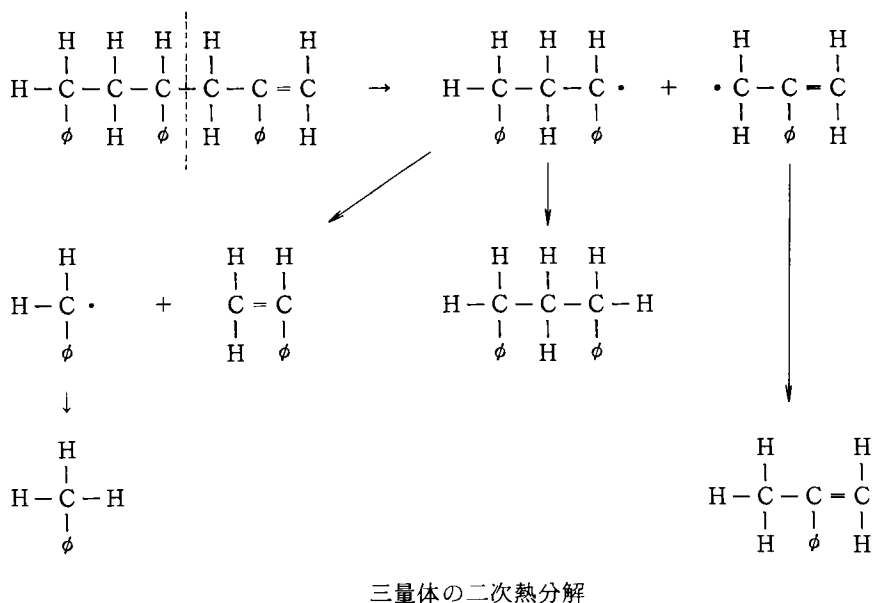


図 3.43 二量体，三量体の二次熱分解機構

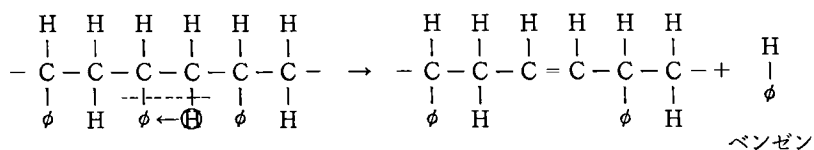


図 3.44 ベンゼンの生成機構

このように、PSの熱分解機構は幾つかの素反応が組み合わさった複雑な連鎖反応である。そこで、PSについても熱分解反応過程をPEの場合と同様に図3.45に示すような模式図で表わした。この図において、1の反応は、主に逆生長反応やラジカル移動反応によってスチレンモノマー、二量体、三量体、および α -メチルスチレンを生成するPSの一次熱分解反応である。2の反応は、一次熱分解反応によって生成した化合物のC-C結合やC-H結合の開裂によって、ベンゼン、トルエン、 $C_1 \sim C_3$ の炭化水素ガス、 H_2 および炭素質物質が生成する二次熱分解反応である。

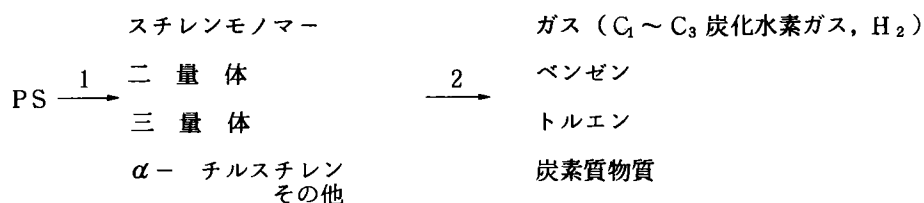


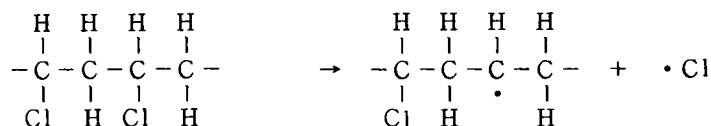
図3.45 ポリスチレンの熱分解反応の模式図

(c) ポリ塩化ビニルの熱分解機構

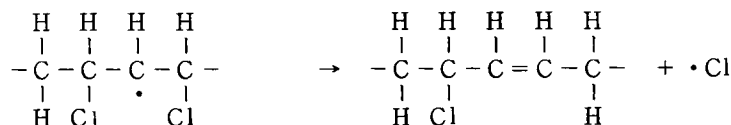
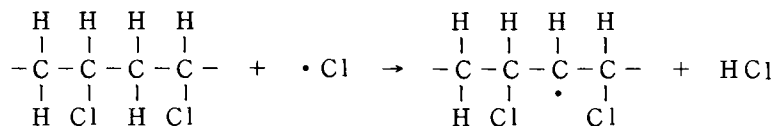
(1)(2)に示したPVCの熱分解実験結果から明らかなように、PVCの熱分解反応は2段階の反応からなっている。

第1段階の反応は350℃以下の低い温度条件でも起こる塩化水素を生成する脱塩化水素反応である。Strombergは、脱塩化水素反応は、図3.46に示すような連鎖反応であり、このようにしていったん二重結合が主鎖中に形成されると同じ鎖内において次の脱塩化水素による二重結合の形成は、C-Cl結合が開裂しやすい β 位の塩素の脱離によって起こる。その脱離は連続的に起こり、アリル共鳴によって図3.47に示すような安定なポリエン構造を形成すると報告している。⁶⁷⁾

(i) 開始反応



(ii) ラジカル移動反応



(つづく)

(iii) 停止反応

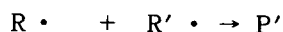
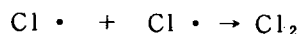


図 3.46 ポリ塩化ビニルの熱分解機構

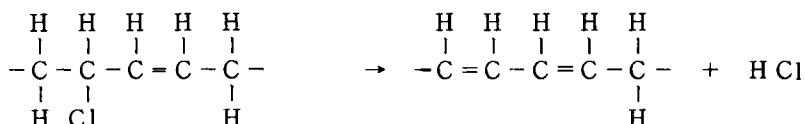
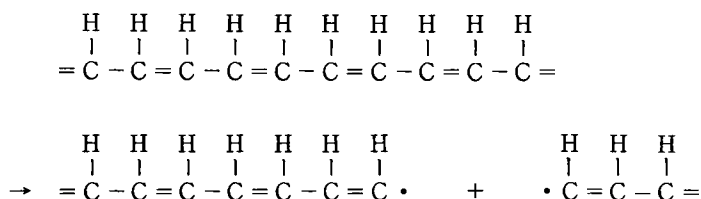


図 3.47 ポリエンの形成反応

PVCを 350℃ 以上の温度条件にいきなりさらした場合には、まず、脱塩化水素反応が起こるが、(2)で述べた実験結果から明らかなように生成したポリエンがさらに熱分解して種々の芳香族化合物、炭化水素ガス、炭素質物質を生成する第 2 段階の熱分解反応が起こる。Tsuge らは、ポリエンの熱分解機構は、図 3.4 8 に示すようなポリエン主鎖の切断とラジカル移動-環化反応であり、主としてベンゼン¹⁰⁰⁾を生成すると報告している。

主鎖の切断



ラジカル移動-環化反応

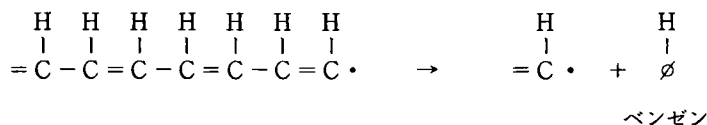


図 3.48 ポリエンの熱分解機構

また、下川らはポリエンの末端から環化が次第に進行し、いったん 3 ~ 4 環の縮合芳香環が鎖状脂肪族によって 3 ~ 4 個連結した縮合芳香化合物が形成し、それがさらに熱分解して種々の芳香族炭化水素を生成する機構を提案している。また、残渣の生成については、縮合芳香化合物が脱炭化水素⁸⁷⁾反応または脱水素反応によって炭化水素や水素を引き抜かれ、グラファイト化するとしている。

これらの結果から、PVCの熱分解反応についても図 3.49 に示すような模式図で表わした。この

図で1の反応経路は脱塩化水素反応である。2の反応経路は脱塩化水素反応によって生成したポリエンが高温条件でさらに熱分解して、種々の芳香族、脂肪族炭化水素や炭化水素ガス、炭素質物質を生成する第2段階の熱分解反応である。

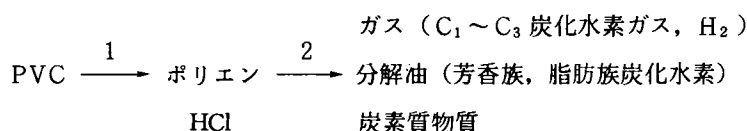


図 3.49 ポリ塩化ビニルの熱分解反応の模式図

3.4 要 約

本章では、都市廃棄物を構成する代表的な固形有機物の熱分解反応について種々の角度から検討した。

3.2では代表的なバイオマスである紙、厨芥および下水汚泥の熱分析（TGA・DTA）と回分式熱分解装置を用いた熱分解実験を行い、その結果を解析することにより、バイオマスの熱分解反応について以下に示す知見を得た。

示差熱天秤を用いた熱分解反応に伴うTG・DTA変化からバイオマスの熱分解開始温度は150～180℃であることがわかった。熱重量分析法を用いてTG曲線を解析して各バイオマスの重量変化に基づく熱分解反応速度の定式化を行い、(3.9)～(3.11)式に示す結果を得た。また、熱分解反応は吸熱反応であり、反応熱は10～30 kcal/kg程度であることがわかった。

回分式熱分解装置を用いた熱分解実験を行い、熱分解温度条件と熱分解生成物との関係について検討した。その結果、400～500℃の温度条件ではガス生成量が少なくタール生成量が多いが、600℃以上ではタール生成量が温度上昇に伴って減少し、その分、炭化水素ガス、CO、H₂生成量が増加する結果を得た。厨芥や下水汚泥などのたんぱく質を多く含むバイオマスは、熱分解反応によってNH₃、HCNを生成するが、窒素の50～60%はタールやガス液などのその他の窒素化合物へ移行することがわかった。

熱分解実験結果や従来から行われてきたセルロースの熱分解に関する結果を整理することにより、バイオマスの熱分解機構を推定した。熱分解揮発化する一次熱分解反応過程は水、CO、CO₂、チャーを生成する反応、タールを生成する反応、炭化水素ガス、CO、H₂を生成する反応の3つの競合反応であり、600℃以上では一次熱分解反応によって生成したタールがガス化する二次熱分解反応が起こると推定し、複雑な熱分解反応を図3.38に示すような模式図で表わした。

3.3では代表的なプラスチックであるPE、PS、PVCの熱分析および回分式熱分解装置を用いた熱分解実験を行い、その結果を解析することにより、以下に示す知見を得た。

示差熱天秤を用いた熱分解反応に伴うTG・DTA変化を測定した。その結果、PEの熱分解開始

温度は 380℃、PS では 300℃、PVC では 220℃であることがわかった。熱重量分析法を用いて TG 曲線を解析して各プラスチックの重量変化に基づく熱分解反応速度の定式化を行い、(3.17)～(3.19) 式に示す結果を得た。また、プラスチックの熱分解反応は吸熱反応であり、反応熱量は 300～350 kcal/kg 程度であることが判明した。

回分式熱分解装置を用いた熱分解実験を行い、その結果、500～600℃の温度条件における PE のガス生成量は少なく液状炭化水素が多いが、600℃以上では液状炭化水素生成量が温度上昇に伴って減少し、その分炭化水素ガス、 H_2 の生成量が増加することがわかった。また、PE の熱分解機構は連鎖的なランダム分解であり、600℃以上では高級炭化水素の二次熱分解反応が起こると推定し、PE の熱分解反応を図 3.41 に示すような模式図で表現した。

PS の熱分解生成物の多くはスチレンモノマー、二量体、三量体などの液状炭化水素であり、800℃の高温条件でもガス生成量は極めて少ないことがわかった。また、PS の熱分解機構は開重合反応であり、熱分解反応を図 3.46 に示すような模式図で表わした。

PVC の熱分解生成物は塩化水素および芳香族炭化水素を主成分とするタール状物質であり、その他のガス生成量は少ないことがわかった。また、PVC の熱分解反応は脱塩化水素反応とそれに引き続いて起こるポリエンのラジカル移動-環化反応であり、図 3.49 に示すような模式図で表わした。

参 考 文 献

- 1) 片柳健一, 平岡正勝 : 京都大学環境衛生工学研究会第 5 回シンポジウム講演論文集,
198 (1983)
- 2) 片柳健一, 平岡正勝 : 第 5 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 121 (1984)
- 3) G. A. Richer : *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1154 (1934)
- 4) R. L. W. Farguhar, D. Resant, B. A. McLaren : *Can. Textile J.*,
73, 51 (1956)
- 5) W. D. Major : *Tappi*, 41, 530 (1958)
- 6) 越智主一郎, 山崎潤三, 角谷仙之助 : 工化, 40, 445 (1937)
- 7) R. W. Merritt, A. A. White : *Ind. Eng. Chem.*, 35, 297 (1943)
- 8) 南享二, 河村喜美恵 : 日林誌, 40, 61 (1958)
- 9) M. M. Tang, R. Bacon : *Carbon*, 2, 211 (1964)
- 10) S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus : *J. Res. Nat. Bur. Stand.*,
56, 343 (1956)
- 11) S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus : *ibid.*, 60, 343 (1956)
- 12) S. L. Madorsky, : *Thermal Degradation of Organic Polymer*,
Interscience Publishers (1964)
- 13) A. Pictet, J. Sarasin : *Compt. Rend.*, 166, 38 (1918)
- 14) W. Sanderman, H. Augustin : *Holz Roh-Werkstoff*, 22, 377 (1964)
- 15) F. R. Holmes, C. J. G. Shaw : *J. Appl. Chem.*, 11, 210 (1961)
- 16) R. T. Schwenker, L. R. Bech : *J. Polym. Sci. Part C*, 2, 331 (1963)
- 17) A. J. Stamm : *Ind. Eng. Chem.*, 48, 413 (1956)
- 18) J. N. Borooah et al : *Fuel*, 55, 116 (1976)
- 19) W. Hofmann, T. Ostrowski, T. Urbanski, M. Witanoski : *Chem. Ind.*,
95 (1960)
- 20) 大谷杉郎 : 工化, 62, 871 (1959)
- 21) 万木正, 岩田ひろ, 大熊道男 : 日本化学会誌, 4, 733 (1975)
- 22) J. B. Berkowitz-Mattuck, T. Noguchi : *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 709 (1963)
- 23) F. Shafizadeh : *Adv. in Carbohydrate Chem.*, 23, 419 (1968)
- 24) S. Martin : *Symp. Combust. 10th*, 877 (1965)
- 25) D. A. Hottman, R. A. Fitz : *Envr, Sei & Tech*, 2, 1023 (1968)
- 26) E. R. Kaiser, S. B. Friedman : *Combustion, May*, 31 (1968)
- 27) 山口潔他 : 公害資源研究所彙報, 6, 23 (1976)

- 28) C. S. Finney, D. E. Garrett : *66th Annual AIChE meeting, Nov, Paper 13-E* (1973)
- 29) R. S. Burton III, R. C. Bailie : *Combustion, Feb, 13* (1973)
- 30) J. L. Kuester : *DOE Interim Report* No DE-AC02-76CS40202 (1980)
- 31) A. Sakoda, M. Sadakata, T. Koya, T. Furusawa, D. Kunii :
Chem, Eng. J., 22, 221 (1981)
- 32) D. P. Fung, R. Graham : *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass, ACS Symp. Series 130, American Chemical Society, 369* (1980)
- 33) 平岡正勝, 高内政彦, 武田信生 : *下水道協会誌, 10, 30* (1973)
- 34) 平岡正勝, 高内政彦, 武田信生 : *下水道協会誌, 2, 60* (1973)
- 35) 武田信生 : スラッジの処理に伴う有害物質の挙動に関する研究,
京都大学工学部学位論文 (1978)
- 36) 笠倉忠夫 : 下水汚泥の熱分解プロセスに関する研究, 京都大学工学部学位論文 (1979)
- 37) 浦辺真郎 : 下水汚泥焼却に伴う乾燥, 燃焼現象に関する研究,
京都大学工学部学位論文 (1978)
- 38) JIS K-0099
- 39) JIS K-0109
- 40) 大宮一夫 : *下水道協会誌, 5, 44, 22* (1968)
- 41) D. W. von Krevelen, C. von Heerden, F. J. Huntjents :
Fuel, 30, 253 (1951)
- 42) H. H. Horowitz, G. Metzger : *Anal. Chem., 35, 1464* (1963)
- 43) A. W. Coats, J. P. Redfern : *Polymer Letters, 3, 917* (1965)
- 44) L. Reich : *Polymer Letters, 3, 231* (1965)
- 45) H. E. Kissinger : *Anal. Chem., 29, 1702* (1957)
- 46) P. Kofstad : *Nature, 179, 1362* (1957)
- 47) E. S. Freeman, B. Carroll : *J. Phys. Chem., 62, 394* (1958)
- 48) H. L. Friedman : *J. Polym Sci., 6C, 183* (1965)
- 49) L. Reich : *J. Appl. Polym. Sci., 9, 3033* (1965)
- 50) 神戸博太郎 : 熱分析, 講談社 (1975)
- 51) 神戸博太郎 : 高分子の熱分解と耐熱性, 培風館 (1974)
- 52) G. Garzo, K. Pehrsson : *J. Organometal. Chem., 36, 187* (1971)
- 53) 武内次夫, 拓植新 : 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー, 化学同人
- 54) G. Kamerbeek, H. Kroes, W. Grolle : *Soc. Chem. Ind., Monogr. No 13, 357* (1961)

- 55) 守川時生：日本火災学会論文集，22，No 1，2，1（1972）
- 56) S. L. Madorsky et al： *J. Res. Nat. Bur. Stand.*， 42， 499（1949）
- 57) L. A. Wall et al： *J. Am. Chem. Soc.*， 76， 3430（1954）
- 58) 浜田文将：高分子化学，19，402（1962）
- 59) Y. Tsuchiya, K. Sumi： *J. Polym. Sci. Part A-1*， 6， 415（1968）
- 60) Y. Tsuchiya, K. Sumi： *J. Polym. Sci. Part A-1*， 7， 1599（1969）
- 61) S. Speth： *Chemistry & Industry*， 16， 557（1973）
- 62) S. L. Madorsky, S. Straus： *J. Res. Nat. Bur. Stand.*， 40， 417（1948）
- 63) S. L. Madorsky, S. Straus： *ibid.*， 63A， 261（1959）
- 64) F. A. Lehmann, G. M. Brauer： *Anal. Chem.*， 33， 673（1961）
- 65) S. Straus, S. L. Madorsky： *J. Res. Nat. Bur. Stand.*， 66A， 401（1962）
- 66) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi： *J. Chromatographic. Sci.*，
7， 250（1969）
- 67) R. R. Stromberg, S. Straus, B. G. Achhammer： *J. Polym. Sci.*，
35， 355（1959）
- 68) Y. Tsuchiya, K. Sumi： *J. Appl. Chem.*， 17， 364（1967）
- 69) E. A. Boettner, G. Ball, B. Weiss： *J. Appl. Polym. Sci.*， 13， 377（1919）
- 70) M. M. Ohara： *J. Polym. Sci. Part A-1*， 8， 1887（1970）
- 71) W. D. Woolley： *Br. Polym. J.*， 3， 186（1971）
- 72) 後藤邦夫，飯田健郎：塩ビとポリマー，11，26（1971）
- 73) 松沢貞夫他：公害研究所彙報，4，33（1974）
- 74) S. L. Madorsky： *J. Polym. Sci.*， IX， 133（1952）
- 75) 西崎寛樹：日本化学会誌，2，331（1976）
- 76) D. A. Anderson, E. S. Freeman： *J. Polym. Sci.*， 54， 253（1961）
- 77) H. H. G. Jellinek et al： *J. Polym. Sci.*， A3， 2714（1965）
- 78) L. A. Wall： *J. Phys. Chem.*， 70， 53（1966）
- 79) 山田浩一，福山文二，本多淳裕：用水と廃水，15，18（1973）
- 80) 村田勝英，牧野忠彦：日本化学会誌，12，2414（1973）
- 81) 村田勝英，牧野忠彦： *ibid.*， 7， 1241（1975）
- 82) R. Simha, L. A. Wall， *J. Phys. Chem.*， 56， 707（1952）
- 83) R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz： *J. Polym. Sci.*， 5， 615（1950）
- 84) R. Simha, L. A. Wall, J. Bram： *J. Chem. Phys.*， 29， 894（1958）
- 85) L. A. Wall et al： *J. Phys. Chem.*， 70， 53（1966）

- 86) G. C. Gameron : *Makromol. Chem.*, 100, 255 (1967)
- 87) 下川繁三, 他 : 日本化学会誌, 10, 2016 (1973)
- 88) 中西洋一郎, 進藤昭男 : *ibid* ., 3, 527 (1975)
- 89) 黒木健, 他 : *ibid* ., 2, 322 (1976)
- 90) 黒木健, 他 : *ibid* ., 11, 1766 (1976)
- 91) 沢口忠, 他 : *ibid* ., 4, 565 (1977)
- 92) 沢口忠, 他 : *ibid* ., 6, 894 (1977)
- 93) 猪俣紀, 他 : 燃料協会誌, 55, 331 (1976)
- 94) 荒木富安, 他 : 北海道工業開発試験所報告, 15, 16 (1977)
- 95) 田村勇, 他 : *ibid* ., 15, 22 (1977)
- 96) 西崎寛樹 : 流動層による有機高分子廃棄物の熱分解処理に関する研究,
学位論文 (1978)
- 97) 山本真, 鈴木勇, 山中静夫 : 日本化学会誌, 13, 1241 (1975)
- 98) J I S K-0107
- 99) 黒木健, 他 : 日本化学会誌, 6, 894 (1977)
- 100) S. Tsuge , T. Okumoto , T. Takeuchi : *Makromol. Chem.*, 123, 123 (1969)

第4章 都市ごみの熱分解に関する研究

4.1 結 言

第3章では都市廃棄物を構成する代表的な固形有機物の熱分解反応に関して検討したが、実際にこれらの集合体である都市ごみを熱分解プロセスで熱分解する場合には、異なった熱分解機構を有する固形有機物の混合による影響が問題となってくる。また、一般に都市ごみは湿基準で40～60%の水分を含んでいるため、水分が熱分解に与える影響も大きいと考えられる。さらに、第3章ではセルロースを主成分とするバイオマスやある種のプラスチックは熱分解揮発化する際に生成する高分子状の揮発物がさらに二次的な分解を起こしてガスを生成する二次熱分解反応がガス化を目的とした高温操作では重要であることを指摘した。

そこで、本研究では模擬ごみを試料とした熱分解実験を行い、これらの問題について個別に検討した。熱分解に与える固形有機物の混合の影響については4.2で、水分の影響については4.3で、二次熱分解反応については4.4で述べている。

4.2 熱分解に与える固形有機物混合の影響

4.2.1 はじめに

都市ごみのように多種類の固形有機物が混合した状態のものを熱分解するような場合には、各物質が独立に熱分解せず、混合による相互作用が熱分解に影響を与える可能性がある。しかし、従来から行われている都市ごみの熱分解に関する研究では、いずれも熱分解生成物組成を把握することに主眼がおかれており、固形有機物の混合の影響については検討されていない。^{2) 3)}一方、村田らは流通式反応器を用いた混合プラスチックの熱分解実験を行い、熱分解機構が混合によって影響を受ける可能性が少ないと報告している。⁴⁾

そこで、本研究では都市ごみを構成する代表的な固形有機物を種々の割合で混合した模擬ごみを熱分解し、得られた生成物量に関する実験結果と加成性を仮定した計算結果とを比較することによって、固形有機物の混合の影響について検討した。ここで言う加成性とは、混合物の生成物量が、混合物を構成する各物質の生成物量の和と等しくなる性質のことであり、各物質が互いに影響しあうことなく独立に反応する場合に成立すると考えられる。また、都市ごみと下水汚泥を合わせて熱分解処理する場合を想定して、模擬ごみと下水汚泥を混合したものを試料とした実験も行い、汚泥混合の影響についても検討した。

4.2.2 実験方法

(1) 供試試料

熱分解実験には、第3章で述べた実験に用いた紙、厨芥および3種類のプラスチックを種々の割合で混合した模擬ごみと模擬ごみに高分子薬注汚泥を加えた合計5種類の混合試料を用いた。混合試料の組成を表4.1に示す。

表 4.1 模擬ごみ組成

単位：wt%

	紙	厨 芥	プラスチック	下水汚泥
模擬ごみ－1	65	20	15	－
模擬ごみ－2	50	30	20	－
模擬ごみ－3	80	10	10	－
模擬ごみ－4	10	10	80	－
模擬ごみ－5	33	10	7	50

(2) 実験装置と実験方法

熱分解実験に用いた装置は第3章で述べた実験に用いた装置（図3.2参照）と同じものである。

実験方法も3.2.3に述べた手順に従って、所定の温度に加熱した反応器に模擬ごみを供給して窒素雰囲気下で熱分解し、生成した各生成ガスをガスクロマトグラフィーを用いて分析した。

4.2.3 実験結果と考察

都市ごみの熱分解生成物の加成性については、生成したガス、タール、水、残渣量に関して検討する必要があるが、本研究では測定誤差の少ないガス生成量だけに注目して検討した。

固形有機物の組成が平均的な都市ごみ組成に近い模擬ごみ－1を600、700、800℃の温度条件で熱分解した際の単位試料量当たりの生成ガス量（mg/g）の実験値と加成性が成立すると仮定した場合の計算値を図4.1に示す。また、模擬ごみ－1～模擬ごみ－5の試料を800℃の温度条件で熱分解した際の単位試料量当たりの生成ガス量（mg/g）の実験値と計算値を図4.2に示す。ここで、計算値は加成性が成立すると仮定した次式で計算される値である。

$$Y_j = \sum_i a_{i,j} \cdot X_i \quad (4.1)$$

$a_{i,j}$: 単位 i 物質当りの j ガス生成量（mg/g）

X_i : 模擬ごみ i 物質含有率（g/g）

Y_j : 単位模擬ごみ量当たりの j ガス生成量（mg/g）

単位物質当りのガス生成量 $a_{i,j}$ は、第3章で述べた各物質の熱分解実験によって得られた生成ガス量に関する結果を、各物質単位量当たりのガス生成量として整理した値である。また、模擬ごみの各物質含有率 X_i は、表4.1に示した模擬ごみ組成である。

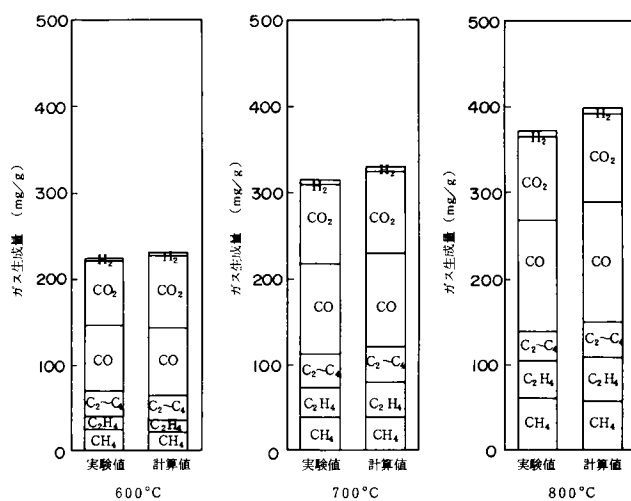


図 4.1 生成ガス量の実験値と計算値

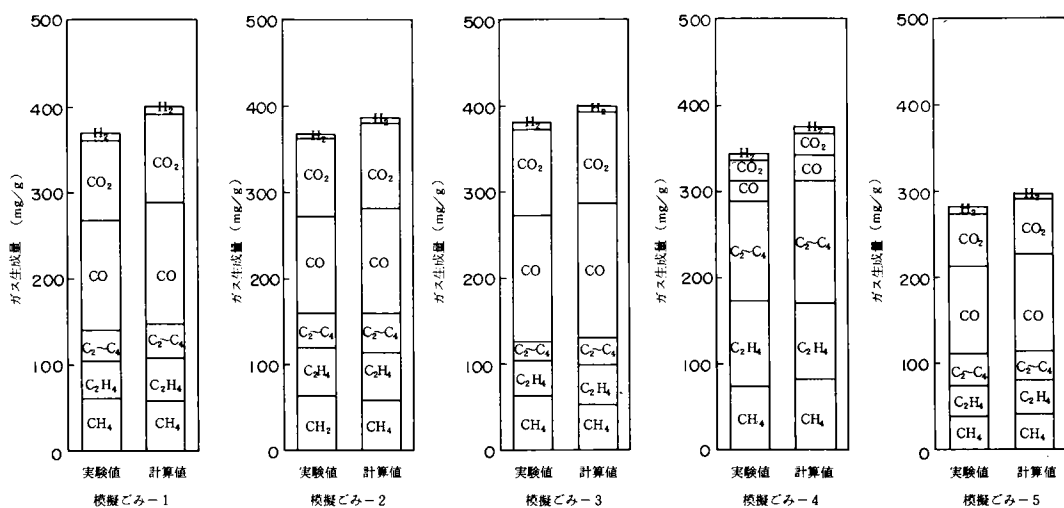


図 4.2 生成ガス量の計算値と実験値 (800 °C)

図 4.1 に示した同じ組成の模擬ごみを温度条件を変えて熱分解した場合の結果、および図 4.2 に示した組成の異なった模擬ごみを同じ温度条件(800℃)で熱分解した場合の結果を見ると、ガス生成量の実験値は加成性を仮定した計算値よりも若干少なくなっているが、両者の値はよく一致している。この差異は、混合による反応器内の伝熱条件の変化や村田らが混合プラスチックの熱分解に関する研究で指摘したような熱分解反応過程で生成するラジカルの相互作用の影響⁴⁾によると考えられるが、その影響は少なく、生成物量については加成性が成立するものと推察される。したがって、組成が種々の条件によって異なる都市ごみの熱分解生成物量も、加成性を仮定することによって、代表的な構成物質の熱分解生成物量とその含有率からある程度予測することができると考えられる。

また、下水汚泥と模擬ごみを同量づつ混合した模擬ごみ-5の場合も、加成性がほぼ成立したことから、汚泥混合が熱分解反応に特異な影響を与えることは少ないと考えられる。

4.3 熱分解に与える水分の影響

4.3.1 はじめに

4.2 でも述べたように、都市ごみの熱分解に関する研究は乾燥した都市ごみを用いた実験によって熱分解生成物を把握することを目的としたものが多く、都市ごみが含有する水分が熱分解反応に与える影響については十分に検討されていない。一方、下水汚泥については Beeckmans らは水蒸気雰囲気における熱分解操作では、水性ガス反応(carbon-steam reaction)が起こることを指摘している⁵⁾。水性ガス反応は一般には 1,000℃以上の温度条件で起こることが知られているが、武田らは 600～800℃の温度条件において下水汚泥を水蒸気雰囲気⁶⁾で熱分解し、その温度条件でも反応が起こることを確認し、下水汚泥に含まれるアルカリ塩が触媒作用をすることによって、水性ガス反応の生起温度を低下させると述べている。

本研究では水分を含んだ模擬ごみを窒素ガス雰囲気⁷⁾で、また、乾燥模擬ごみを窒素ガス-水蒸気雰囲気⁸⁾で熱分解し、水分が熱分解反応や水性ガス反応の生起に与える影響について検討した。

4.3.2 実験方法

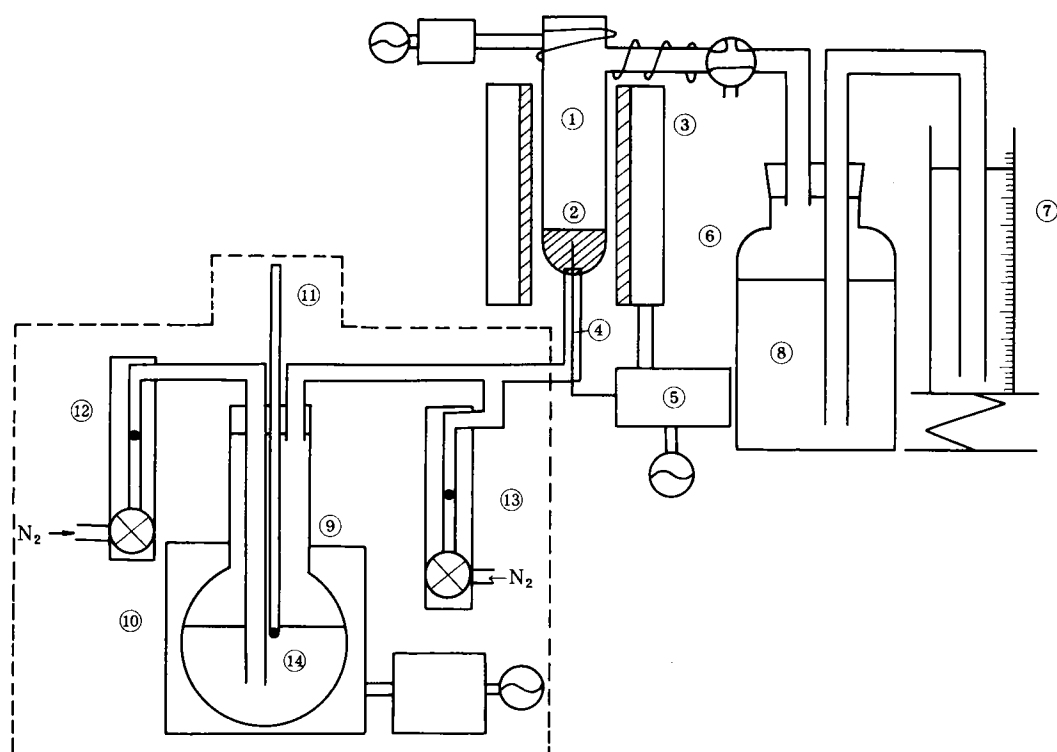
(1) 供試試料

本実験では、4.2 で述べた熱分解実験の試料とした模擬ごみ-1(表 4.1 参照)を乾燥したもの、および乾燥試料に水を添加して水分を 50%に調整したものを熱分解実験に供した。

(2) 実験装置と実験手順

熱分解実験に使用した装置のフローシートを図 4.3 に示す。この装置は図 3.2 に示した実験装置に破線で囲んだ水蒸気発生装置を加えたものである。水蒸気発生装置は、蒸留水を入れた丸底フラスコとマントルヒーターおよび窒素ボンベから構成されており、丸底フラスコの水温をマントルヒーターで 85°±2℃に制御し、窒素ガスを水中でバブリングすることにより、水蒸気を熱分解反応器に供給する。このとき、水蒸気発生装置から出る窒素-水蒸気混合ガスの水蒸気体積百分率は 86

％であったので、もう一つの窒素ポンペにより窒素ガスを加えることによって反応器に供給する水蒸気体積百分率を調整した。



- | | |
|-----------|--------------|
| 1：石英製反応器 | 8：飽和食塩水 |
| 2：試料 | 9：丸底フラスコ |
| 3：赤外加熱炉 | 10：マントルヒーター |
| 4：熱電対 | 11：温度計 |
| 5：赤外加熱炉電源 | 12：バルブ付ロタメータ |
| 6：ガス捕集ビン | 13：バルブ付ロタメータ |
| 7：メスシリンダー | 14：純水 |

図 4.3 熱分解実験装置のフローシート

熱分解実験は以下に述べる手順で行った。

- ① ガス捕集ビンおよびメスシリンダーに通じる管を飽和食塩水で満たす。
- ② 水蒸気発生装置によって水蒸気を発生させ、窒素ガスの流量を調節することにより、窒素－水蒸気混合ガスの濃度および流量を実験条件の値に調整する。水蒸気濃度は実験前に混合ガスを塩化カルシウムのカラムに通し、その重量変化から求める。

- ③ 反応器からガス捕集ビンまでを窒素ガス－水蒸気で置換し、反応器を所定の熱分解操作温度に加熱しておく。
- ④ 反応器の温度条件が十分に安定した後に、1～2 gの秤量した試料を反応器上部の蓋を開けて反応器内に落下させ、すばやく蓋を閉めて熱分解を開始する。熱分解実験中、窒素－水蒸気混合ガスを流したままとする。
- ⑤ 所定の熱分解時間を経過した後、加熱を止め、ガス捕集ビンのコックを閉める。水蒸気の供給も止め、窒素ガスだけを反応器に流す。
- ⑥ 反応器の温度が50℃以下に低下した後、残渣を取り出し秤量する。
- ⑦ ガス捕集ビンに捕集されたガス分析をガスクロマトグラフィーで直ちに行い、残渣は元素分析に供する。

4.3.3 実験結果と考察

(1) 熱分解生成物組成に与える水分の影響

乾燥模擬ごみおよび水分を50％に調整した模擬ごみを窒素雰囲気下で600～800℃の温度条件で5分間熱分解した場合の単位乾燥試料当たりの生成ガス量(mg/g)の温度条件による変化を図4.4に示す。また、同図に乾燥模擬ごみを水蒸気体積濃度86％の窒素ガス－水蒸気雰囲気(以下、水蒸気雰囲気)で5分間熱分解した場合の結果も示す。図において各条件による違いを見ると、窒素ガス雰囲気で熱分解した場合には含水模擬ごみの炭化水素ガス、 CO_2 、 H_2 量が乾燥模擬ごみのものよりやや多くなっているが、その差は少ないことがわかる。しかし、水蒸気雰囲気下で熱分解したものは、700、800℃の温度条件で炭化水素ガス、 CO_2 、 H_2 量が窒素雰囲気下で熱分解したものよりも明らかに増加しており、 CO も若干増加している。また、炭化水素ガスのうち、特に C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 などのオレフィン系炭化水素量が増加している。

上に述べた各実験において、残渣の元素組成を測定したので、それを単位乾燥試料量当たりの残留炭素量(mg/g)の温度条件による変化として整理したものを図4.5に示す。窒素ガス雰囲気の熱分解においては、含水模擬ごみの残留炭素量は乾燥模擬ごみの残留炭素量より少なくなっているが、その差はわずかである。水蒸気雰囲気の熱分解では700、800℃における残留炭素量が明らかに少なくなっており、その量は、ほぼ増加した CO 、 CO_2 に見合う炭素量に相当していることが判明した。

このように、水蒸気雰囲気では、700℃以上の温度条件で残渣中の炭素が反応して減少していることがわかったので、窒素ガス雰囲気下、800℃の温度条件で30分間熱分解して得られた残渣を水蒸気濃度38、62、86％の水蒸気雰囲気下、800℃の温度条件で5、10、20、40分間加熱した時の残留炭素量を測定し、残留炭素量の経時変化を求めた。結果を図4.6に示す。この結果から、残留炭素量は時間の経過とともに減少し、また、水蒸気濃度が高いほど減少速度が速いことがわかる。

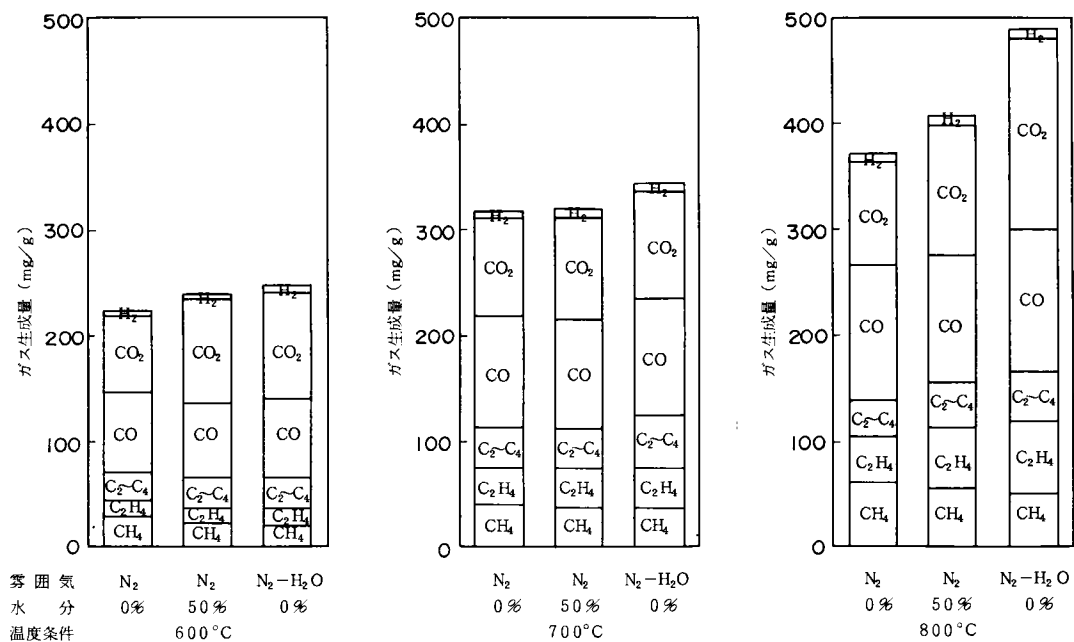


図 4.4 含水率，雰囲気条件による生成ガス量変化

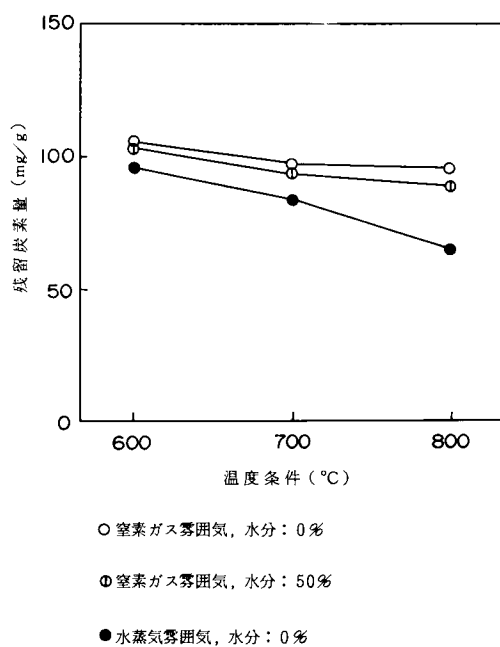


図 4.5 残留炭素量の温度条件による変化（水蒸気濃度：86 vol%）

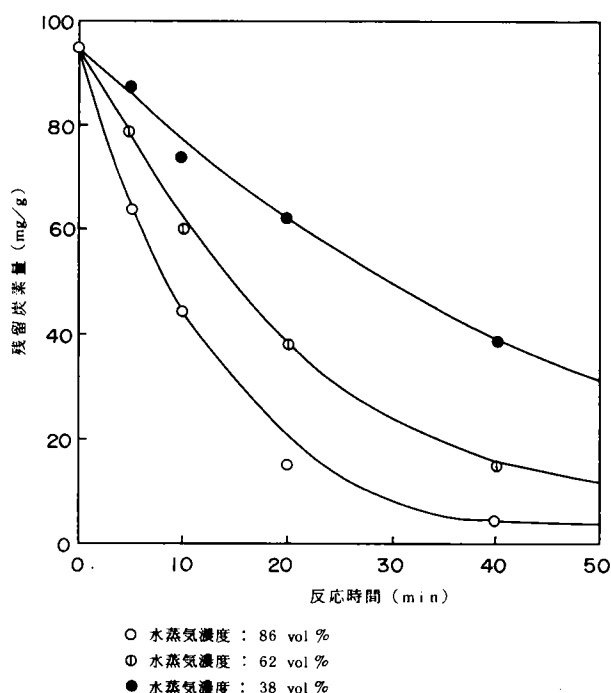


図 4.6 残留炭素量の経時変化
(800℃, 水蒸気濃度 : 38, 62, 86 vol %)

これら一連の結果から、模擬ごみの含水や水蒸気は 700℃以上の温度条件で熱分解反応過程に影響を与え、オレフィン系の炭化水素、 CO_2 、 H_2 の生成量を増加させ、残渣中の炭素量を減少させることがわかった。

まず、本実験条件における都市ごみ含水の影響を考える。本研究で行った回分式の熱分解実験で 1~2g 程度の含水模擬ごみをいきなり高温条件下にさらした場合には、含水の蒸発する乾燥過程が起こり、それに引き続いて熱分解反応過程が起こると考えられる。この場合、含水は模擬ごみ層を通過して気相に移行した後に、直ちに窒素ガスの流れに乗って反応管から流出していくため、熱分解反応過程の比較的初期の段階にのみ影響を与えることとなり、図 4.4 に示したように、その影響は小さなものであると考えられる。一方、水蒸気分圧が高い雰囲気において熱分解を行った場合には、試料が常に水蒸気と接触するために熱分解反応過程全般に影響を与えるだけでなく、熱分解残渣にも影響を与えると考えられる。したがって、実際の熱分解炉においても、都市ごみの水分が熱分解反応過程に影響を与えることは十分に考えられるが、これは含水が直接影響を与えるのではなく、含水の蒸発により水蒸気分圧が高く保たれる炉雰囲気が影響を与えるものと推察される。

これらの水分が与える影響のうち、オレフィン系炭化水素の生成量が増加する現象は、炭素数の多い高級炭化水素の分解反応によるものと推察される。King らは、原油を水蒸気雰囲気で行った熱分解する steam-cracking 法の研究を行い、オレフィン系炭化水素が高収率で得られることを報告し

ていることから、模擬ごみの熱分解の場合も、一次熱分解反応で生成した高級炭化水素が steam-cracking 法と同じような機構で二次的な熱分解反応を起こすものと推察される。

一方、CO、CO₂、H₂の生成量が増加し、残渣中炭素が減少する現象は、武田が下水汚泥を水蒸気雰囲気下で熱分解実験を行った結果から考察したように、残渣中の炭素が水蒸気によってガス化する反応によると推察される。⁸⁾ 模擬ごみの残渣は炭素だけでなく、水素、酸素などの他の元素や灰分を含んでいるが、ガス化反応としては、下に示す一連の炭素-水蒸気反応が考えられる。



このうち、(4.4)式の反応速度は1,000℃以下の温度条件では遅く、本実験においてもCH₄量の増加が認められないことから、700～800℃の温度条件ではこの反応は起こらないと考えてもよい。(4.2)、(4.3)式で示される水性ガス反応の反応速度も1,000℃以下では遅いことが知られているが、厨芥などに含まれるアルカリ炭酸塩は、これらの反応に正の触媒効果を持つことが知られており、⁸⁾⁹⁾ 700～800℃の温度条件でも反応が充分進行すると考えられる。また、COよりもCO₂の増加量が多いことから、主に(4.3)式のガス化反応が起こることも考えられるが、一般には(4.2)式のガス化反応によって生成したCOが下に示す反応速度の速い水性ガス転化反応(water-gas shift reaction)によってCO₂に転換すると考えられている。¹⁰⁾



(2) 水性ガス反応の速度論および化学平衡論的解析

(a) 水性ガス化反応の速度論的解析

(4.2)式や(4.3)式で表わされる水性ガス反応は、固気反応として古くから研究されている。ここでは、図4.5に示した残渣中炭素量の経時変化から、簡単な固気反応モデルによって残渣中炭素の総括的なガス化反応速度の解析を行った。

固気反応には、多くのモデルが提案されているが、これらは粒子の全域で反応が進行する連続相モデル、粒子内に反応が起きている界面を形成し、その反応界面が内部に向かって移動する未反応核モデルに大別できる。後者はさらに、粒子内部に未反応の部分が存在し、外側に反応生成物層が形成される場合と、反応生成物を形成せずに粒子径が反応に伴って減少する場合にわけることができる。これらのモデルの詳細については、各参考文献にゆずることとする。¹¹⁾¹²⁾¹³⁾

本研究で行った実験結果では、試料とした熱分解残渣は十分に破碎された模擬ごみの残渣であり、かなりの空隙率をもっているため、水蒸気が試料内部まで浸透でき、反応は限定された層ではなく

固体の全域で起こると考えられる。また実験では、温度条件が炭素反応量に大きな影響を与えたことから、600～800℃の温度条件では反応速度律速であると考えられる。このような場合には、連続相反応モデルが適用でき、反応速度は次式で示すような簡単な形式で表わすことができる。¹⁴⁾

$$\frac{dx_c}{dt} = k_v C_{\text{H}_2\text{O}}^n (1 - x_c) \quad (4.6)$$

- x_c : 残渣中炭素反応率
 k_v : 体積基準反応速度定数 ($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{min}$)
 $C_{\text{H}_2\text{O}}$: 水蒸気モル濃度 (mol/m^3)
 n : 固気反応の反応次数

(4.6) 式を積分すると次式が得られる。

$$1 - x_c = \exp(-k_v C_{\text{H}_2\text{O}}^n t) \quad (4.7)$$

また、両辺の自然対数をとると次式が得られる。

$$-\ln(1 - x_c) = k_v C_{\text{H}_2\text{O}}^n t \quad (4.8)$$

そこで、残渣中炭素の反応率 x_c を次式のように定義した。

$$x_c = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4.9)$$

- C_0 : 水蒸気無添加時の残留炭素量 (mg/g)
 C_t : t 分経過後の残留炭素量 (mg/g)

図 4.6 に示した残留炭素量の経時変化から経過時間 t min を横軸に、 $-\ln(1 - x_c)$ を縦軸にプロットしたものを図 4.7 に示す。この結果、いずれの水蒸気濃度の場合も直線が得られ、

$k_v C_{\text{H}_2\text{O}}^n$ の値を示すその勾配 k は、水蒸気濃度が 38% の場合は 0.023、62% の場合は 0.043、86% の場合は 0.08 であった。ここで $k = k_v C_{\text{H}_2\text{O}}^n$ とおき、その両辺の常用対数をとると次式が得られる。

$$\log k = \log k_v + n \log C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.10)$$

水蒸気体積濃度が 38、62、86% のときの 800℃ における水蒸気モル濃度 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol/m^3) はそれぞれ 14.3、27.7、42.9 mol/m^3 であるので、 $\log k$ の値を縦軸に、 $\log C_{\text{H}_2\text{O}}$ の値を横軸にプロットしたものを図 4.8 に示す。この結果、プロットはばらついているが得られる最少二乗直線の y 切片から求めた体積基準反応速度定数 k_v は 0.001、勾配から求めた反応次数 n は 1.13 となった。

(4.2) 式の反応は1次反応，(4.3) 式の反応は2次反応と考えられるが，得られた反応次数の値から(4.2) 式の反応が主に起こると推定される。

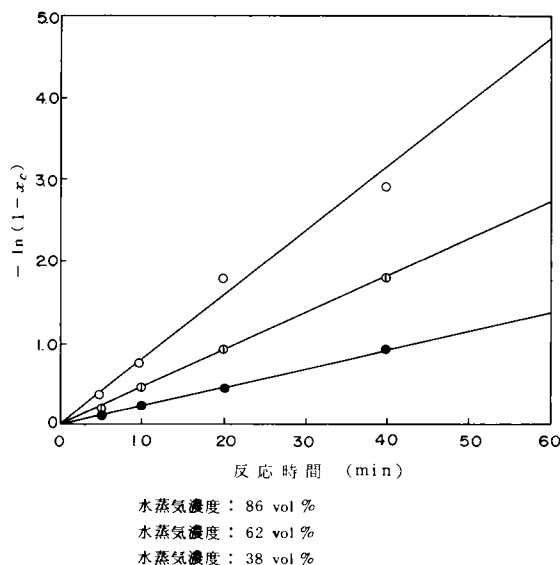


図 4.7 $-\ln(1-x) - t$

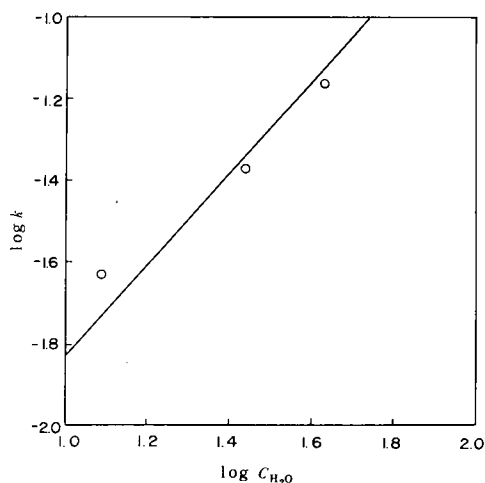


図 4.8 $\log C_{H_2O} - \log k$

このように，本実験方法では，水蒸気濃度条件，試料形状，試料と水蒸気との接触条件を高い精度で調整することができなかったために，得られたデータのばらつきが大きく，反応速度定数や反応次数などを十分な精度で決定することはできなかった。しかし，これらの結果から，残渣中炭素が水蒸気と反応するために必要な温度条件，接触時間などをある程度把握することができる。例えば水蒸気を流動ガスとして使用する形式の流動層熱分解プロセスで熱分解操作を行う場合には，水蒸気濃度も高く，残渣中炭素も水蒸気とよく接触するので，20分程度で十分に固定炭素のガス化が進行すると考えられる。しかし，移動層炉や間接加熱炉を使用する熱分解プロセスでは水蒸気濃度は高くても50%程度であり，700～800℃の高温条件で接触する時間も短いので，水蒸気によるガス化はそれほど進行しないと推定される。

(b) ガス組成の化学平衡論的解析

前述したように，水性ガス反応によって生成するCOは，気相で(4.5)式に示す水性ガス転化反応によってCO₂に変化すると考えられる。また，この反応は逆反応の反応速度も速いことが知られており，短時間に平衡に達すると考えられる。また，残渣中の炭素のガス化反応が起こらなくても，都市ごみの熱分解ガスはCO，CO₂が多いために水蒸気雰囲気では，水性ガス転化反応が起こり，生成ガス組成が変化するものと推察される。そこで，温度条件および水蒸気量とCO，CO₂組成の関係を把握するために，水性ガス転化反応に関する平衡計算を行った。

平衡計算を行うにあたって，元素収支や化学平衡に関する以下に示す①～④の仮定をおいた。

- ① ガスはCO，H₂O，CO₂，H₂の4種類である。

- ② 炭素は全て CO, CO₂ として存在する。
- ③ 水素, 酸素は全て H₂O から供給される。
- ④ ガス組成は (4.5) 式の化学反応の平衡条件を満たす。

系における 4 種類のガスの kg 分子数を x_{CO} , $x_{\text{H}_2\text{O}}$, x_{CO_2} , x_{H_2} また, 炭素, 水素, 酸素元素の kg 原子数を n_{C} , n_{H} , n_{O} とすると元素収支から以下に示す関係式が得られる。

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = n_{\text{C}} \quad (4.11)$$

$$2x_{\text{H}_2} + 2x_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}} \quad (4.12)$$

$$x_{\text{CO}} + 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{O}} \quad (4.13)$$

また, (4.5) 式の化学反応の平衡条件から次式が得られる。

$$\frac{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p \quad (4.14)$$

平衡定数 K_p は JANAF の熱化学的性質表から温度の関数として求められる。¹⁵⁾

各元素の kg モル数 n_{C} , n_{H} , n_{O} および温度条件を与えることにより, 以上の (4.11) 式 ~ (4.14) 式の 4 元非線形連立方程式をブレンド法により解いて, 各ガスの kg モル数 x_i を求めた。実際には, 各温度条件における炭素に対する水蒸気のモル比 ϵ を与えたときの CO に対する CO₂ のモル比を求めたために, n_{C} , n_{H} , n_{O} を以下のようにおいて計算した。

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{C}} &= 1 \\ n_{\text{H}} &= 2\epsilon \\ n_{\text{O}} &= \epsilon \end{aligned} \right\} \quad (4.15)$$

計算によって得られた各温度条件における炭素に対する水蒸気のモル比と CO に対する CO₂ のモル比の関係を図 4.9 に示す。また, この関係は, 他に水性ガス転化反応に関与しないガスが系に存在しても成立する。

平衡条件から明らかであるが, 図に示した結果は, 温度条件が高いほど CO 量が多くなり, 水蒸気量が多いほど CO₂ 量が多くなることを示している。したがって, 水分の多い都市ごみを熱分解するような場合には, CO₂ 濃度が高くなる傾向があると考えられる。また, 同図に水蒸気体積濃度 86% の条件下, 600, 700, 800℃ の温度条件で行った実験結果から各モル比を求めたものをプロットした。800℃ の温度条件の実験結果と, 平衡計算結果の差は少ないが, 600, 700℃ の温度条件の実験結果と平衡計算結果との差は大きくなっている。これは, 700℃ 程度の温度条件では水性ガス転化反応の反応速度が短時間に平衡に達するほど速くはないためである。一方, 800℃ 以上の温度条件では生成ガス組成を水性ガス転化反応の平衡条件よりある程度推定できると考えられる。

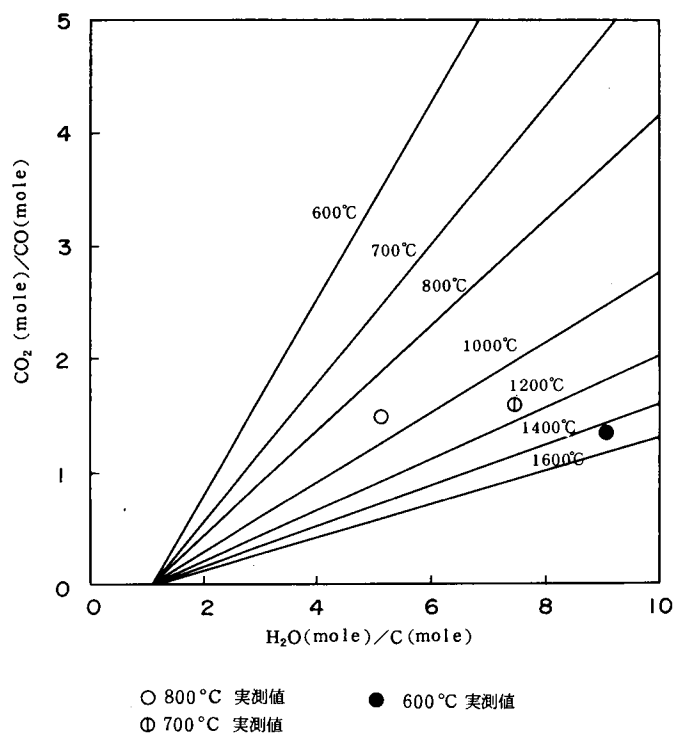


図 4.9 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}-\text{CO}_2/\text{CO}$

4.4 二次熱分解反応の解析

4.4.1 はじめに

第3章では、セルロースを主成分とするバイオマスやポリエチレンおよびこれらの集合体である都市ごみを高温条件で熱分解ガス化する場合には、二次熱分解反応が重要な役割を果たすことを指摘した。しかし、従来の研究ではタールや高級炭化水素が二次熱分解反応によって生成するガス量や反応速度については検討されていない。

そこで、本研究では模擬ごみやその構成物質である紙、厨芥およびポリエチレンを熱分解揮発化し、揮発化した生成物をさらに二次熱分解できるような装置を用いて実験を行い、これらの物質の二次熱分解反応について解析を行った。

4.4.2 実験方法

(1) 供試試料

本研究では、第3章および4.2で述べた熱分解実験で試料として用いた紙、厨芥、PEおよび模擬ごみ-1を試料として実験に供した。

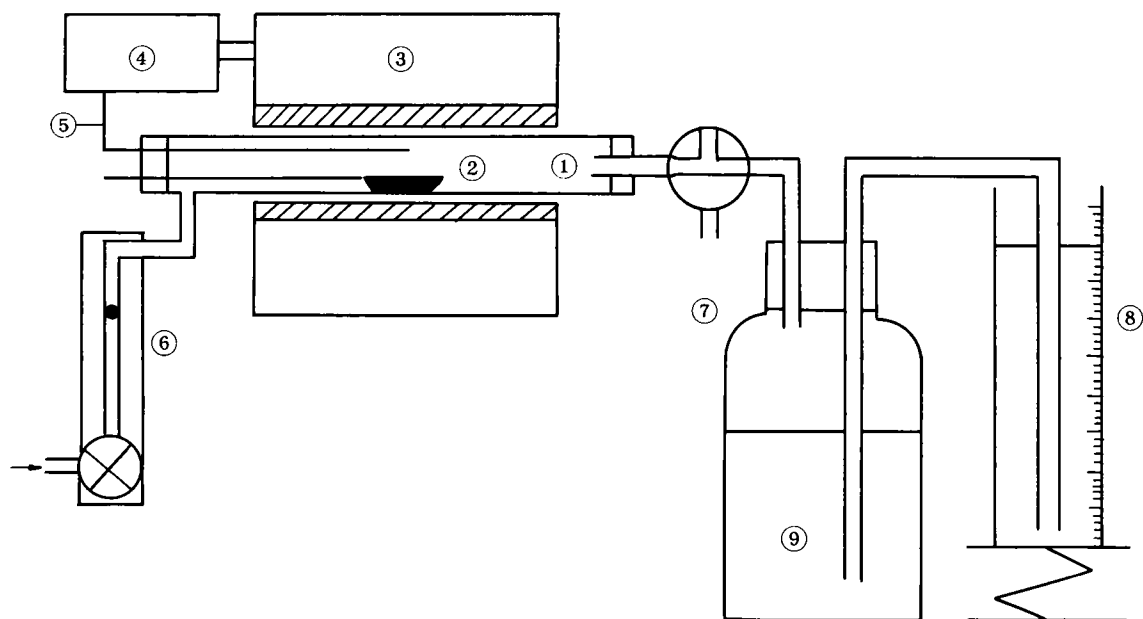
(2) 実験装置と実験方法

本実験で使用とした熱分解装置のフローシートを図4.10、図4.11に示す。図4.10に示す実験装

置－Ⅰは、外部から赤外線加熱炉により加熱される26mm ϕ ×240mmの石英円筒反応管，タール溜およびガス捕集ビンから構成されている。試料は石英製の試料皿に入れて，反応管に供給される。反応器の温度は，温度制御器に直結されている白金－白金・13%ロジウム熱電対を反応器内部に設けて制御している。

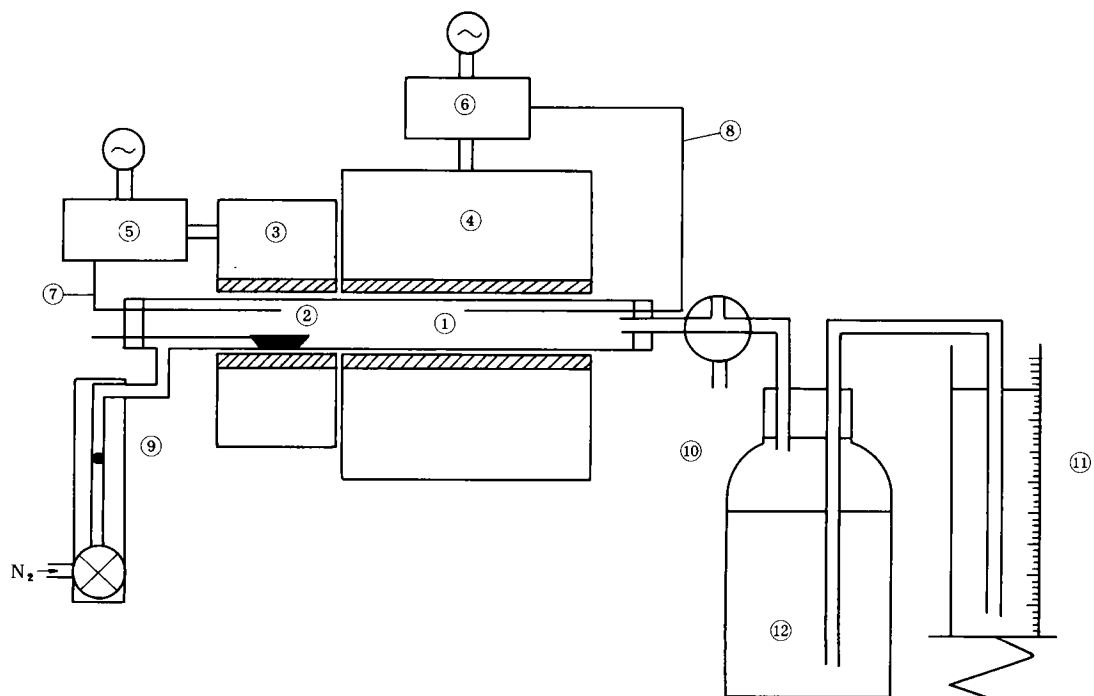
図4.11に示す実験装置－Ⅱは滞留時間を長くするために加熱部分を長くしたもので，直列に並べた赤外線加熱炉と円筒型電気炉により外部から加熱される26mm ϕ ×740mmの石英円筒反応器，タール溜およびガス捕集ビンから構成されている。試料は石英製の試料皿に入れて，赤外線加熱炉で加熱される反応器に供給される。赤外線加熱炉で加熱される部分の反応器温度は，温度制御器に直結されている白金－白金・13%ロジウム熱電対を反応器内部に設けて制御している。電気炉で加熱される部分の反応器温度は，温度制御器に直結されているアルメロクロメル熱電対を反応器内部に設けて制御している。

いずれの装置を用いた場合も，生成ガスの捕集，分析は，3.2.2で述べた方法で行った。また，熱分解揮発化した生成物の反応器における滞留時間は，キャリアーガスとして使用した窒素ガス流量を変えることによって変化させた。



- | | |
|----------------------|-------------|
| 1：石英製反応管 | 6：バルブ付ロタメータ |
| 2：試料皿 | 7：ガス捕集ビン |
| 3：赤外加熱炉 | 8：メスシリンダー |
| 4：赤外加熱炉電源 | 9：飽和食塩水 |
| 5：熱電対（白金－白金・13%ロジウム） | |

図4.10 熱分解実験装置のフローシート
(実験装置－Ⅰ)



- | | |
|---------------|-------------------------|
| 1 : 反 応 管 | 7 : 熱電対 (白金-白金・13%ロジウム) |
| 2 : 試 料 | 8 : 熱電対 (アルメロクロメル) |
| 3 : 赤 外 加 熱 炉 | 9 : バルブ付ロタメータ |
| 4 : 電 気 炉 | 10 : ガス 捕 集 ビン |
| 5 : 赤外加熱炉電源 | 11 : メスシリンダー |
| 6 : 電気炉電源 | 12 : 飽 和 食 塩 水 |

図 4.11 熱分解実験装置のフローシート
(実験装置-Ⅱ)

熱分解実験は、いずれの装置を用いた場合も、以下に述べる手順で行った。

- ① ガス捕集ビンおよびメスシリンダーに通じる管を飽和食塩水で満たす。
- ② 反応器をあらかじめ窒素ガスで置換し、所定の温度に加熱しておく。実験装置-Ⅱで実験を行う場合は、赤外炉と電気炉は同じ温度に加熱しておく。
- ③ 秤量した試料を試料皿に入れ、温度が約 80℃の炉外反応器内に放置しておく。この時、窒素ガス流量を所定の値に調整する。
- ④ 反応管の温度条件および窒素ガス流量が十分に安定した後、試料皿を赤外線加熱炉で加熱された反応器中央部へ移動させ、熱分解を開始する。
- ⑤ 所定の反応時間が経過した後に、炉電源を切り、試料皿を挿入する前の低温部へ引き出し、実験を終了する。

⑥ ガス捕集ビンに捕集された生成ガスの分析をガスクロマトグラフィーを用いて行う。

(3) 反応器流動特性

本実験では、窒素ガスをキャリアーガスとして流しながら熱分解実験を行うために熱分解揮発化した生成物はキャリアーガスと共に押し出し流れに近い状態で反応器内を流れると考えられる。そこで、このことを確認するために、COをトレーサーとして用いて簡単な応答曲線をとってみた。トレーサーの流入は、図 4.10、図 4.11 に示した各装置のロタメータの直後から注射器にて瞬間に行い、トレーサーの反応器出口における検出は自動車排ガス測定用CO分析計により行った。炉温 800℃、窒素ガス流量 500 ml/分の条件における応答曲線の例を図 4.12 に示す。この結果、図に示したように、反応器を通過した後の応答曲線は若干の広がりを持っているが、押し出し流れに近い特性を示しており、反応器の流動特性は十分に押し出し流れ的であると推定される。

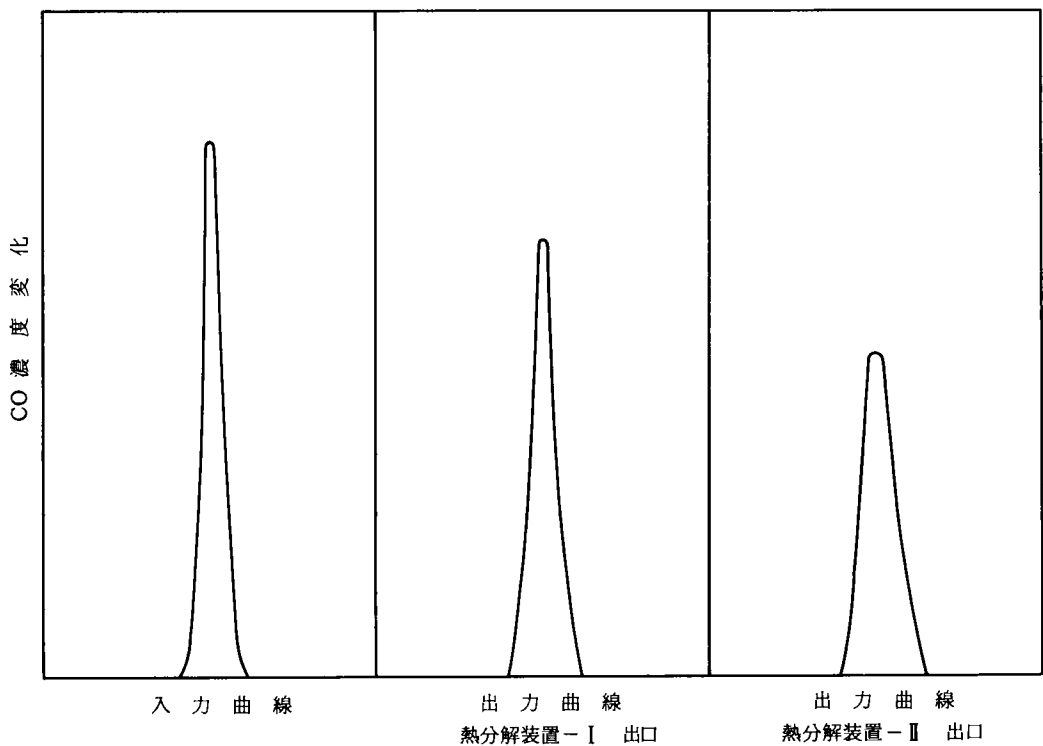


図 4.12 熱分解装置のC曲線

4.4.3 実験結果と考察

(1) 生成ガス量に与える二次熱分解反応の影響

模擬ごみ-1を図 4.10、図 4.11 に示した熱分解装置を用いて、窒素ガス雰囲気下、800℃の温度条件で熱分解し、生成ガス量の測定を行った。このとき、熱分解揮発化した生成物の滞留時間を

変えるために、熱分解装置および窒素ガス流量を変えて実験を行ったが、窒素ガス流量は実験装置－Ⅰでは 500ml/min に、実験装置－Ⅱでは 250ml/min、500ml/min に設定した。前述したように反応器の流動特性は押し出し流れに近いので、滞留時間 (sec) は窒素ガス流量 (ml/min) より、次式によって求められる。

$$\tau = \frac{60 \cdot 288 \cdot V}{(T + 273) \cdot Q}$$

V は反応器中試料位置から反応器出口までの容積 (cm^3)、 T は反応器温度 ($^{\circ}\text{C}$)、 Q は窒素ガス流量 (ml/min) である。

上に述べた実験条件における単位試料量当たりの各生成ガス量 (mg/g) の滞留時間による変化を図 4.13 に示す。

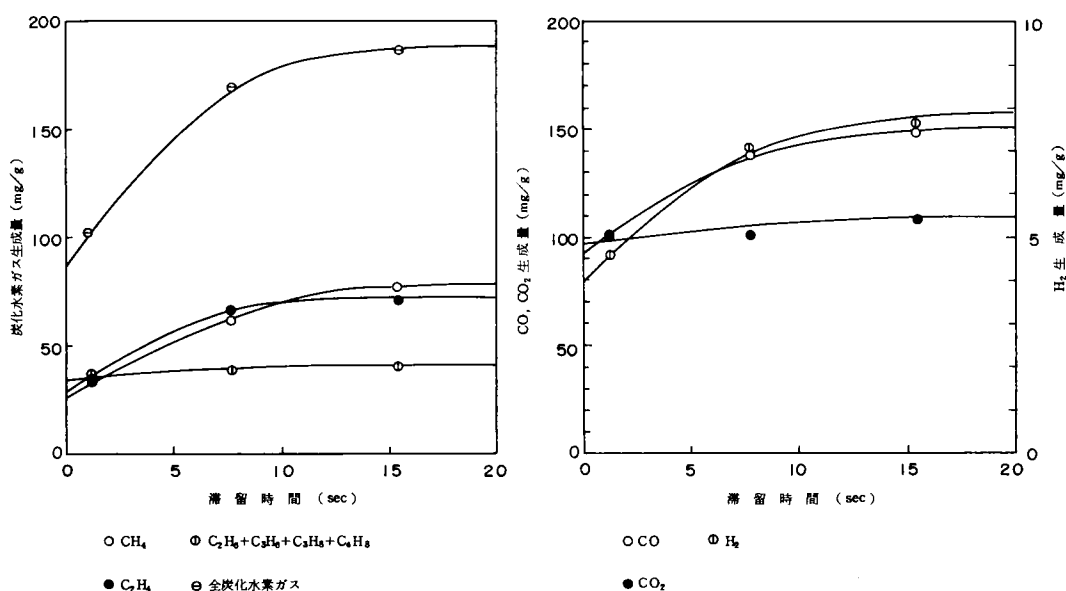


図 4.13 模擬ごみの生成ガス量変化 (800°C)

この図から、炭化水素ガス、 CO および H_2 の各ガス生成量は滞留時間が長くなるほど増加することがわかる。この結果から、第3章で推定したように都市ごみを構成する固形有機物の熱分解生成物は、高温条件の気相でさらに二次的に熱分解してガス化することが実験的にも明らかになった。また、滞留時間が約1秒の条件では、二次熱分解反応の影響が少なく、そのガス生成量は固形有機物が熱分解揮発化する一次熱分解反応によるガス生成量に近いと考えられる。

これらの結果から、二次熱分解反応の影響は大きく、ガス生成量は、今まで一般に考えられていた操作温度条件だけでなく、一次熱分解反応によって揮発化した生成物の滞留時間条件にも影響

されることがわかる。したがって高いガス収率を得ることを目的とした都市廃棄物の熱分解処理においては、高温条件で熱分解するだけでなく、揮発化した生成物を高温雰囲気下にある時間以上滞留させることも必要であると考えられる。例えば、流動層炉で熱分解するような場合には、流動層部で熱分解揮発化してフリーボード部で二次熱分解反応が起こると考えられる。そのため、フリーボード部の容積を充分にとらない場合には液体状の物質の生成量が必要以上に多くなり、反応炉出口以降の配管や装置にタールが凝縮蓄積するタールトラブルが起こることが考えられる。

(2) 二次熱分解反応によるガス生成速度の解析

(1)に述べた模擬ごみを試料とした実験結果から、ガス生成量は二次熱分解反応によって大きな影響を受けることが明らかになった。したがって、都市ごみの熱分解によるガス生成量を予測するためには、二次熱分解反応によるガス生成速度の概略値を把握する必要がある。しかし、都市ごみ組成が変化すること、生成物について加成性が成立することを考えると、都市ごみを構成する代表的な物質のガス生成速度について解析した方が実用的であると思われる。そこで、第3章に述べた結果から、二次熱分解反応を起こしやすいと考えられる紙、厨芥およびPEについて個別に解析を行った。

紙を600, 700, 800℃の温度条件で熱分解した時の炭化水素ガス、CO、CO₂およびH₂生成量の滞留時間による変化(mg/g)を図4.14～図4.16に示す。また、厨芥を紙と同じ条件で熱分解したときの各ガス生成量の滞留時間による変化(mg/g)を図4.17～図4.19に示す。これらの結果を見ると、炭化水素、COおよびH₂生成量は滞留時間が長いほど著しく増加しているが、CO₂生成量の増加量はわずかであることがわかる。したがって、炭化水素、COおよびH₂は二次熱分解反応によって生成量が増加するが、CO₂は主に一次熱分解反応によって生成し、二次熱分解反応によってはほとんど生成しないと考えられる。また、図において各ガス量は滞留時間が長くなるにつれて、一定量に収束しているが、熱分解温度条件が高くなるほど短時間で収束する様子が見られる。

これらの結果と、第3章で述べたタール生成量が減少し、その分CO₂を除くガス生成量が増加する現象を合わせて考えると、紙および厨芥の二次熱分解反応は一次熱分解反応で生成したタールが気相でさらに熱分解し、一定の割合で炭化水素ガス、CO、H₂を生成する反応であると推定される。

PEを600, 700, 800℃の温度条件で熱分解した際の炭化水素ガスおよびH₂生成量(mg/g)の滞留時間による変化を図4.20～図4.22に示す。これらの結果を見ると、滞留時間が1秒程度の場合の生成ガス量は少なく、PEが熱分解揮発化した時間の状態では、生成物の多くは炭素数5以上の高級炭化水素であると推定される。CH₄、C₂H₄、H₂および全炭化水素ガス生成量は滞留時間が長くなるほど増加しているが、その他の炭化水素ガス生成量の滞留時間による変化の様子は異っている。すなわち、600℃の温度条件では滞留時間が長いほど増加しているが、700, 800℃の温度条件ではある滞留時間で最大となり、その後は滞留時間が長くなるほど減少する変化が見られる。これは、CH₄、C₂H₄以外の炭化水素のうちC₃H₆およびC₄H₈が上に述べたような変化をするた

めである。この結果から、700℃以上の温度条件では C_3H_6 、 C_4H_8 は二次熱分解反応の中間生成物としてふるまい、さらに分解して CH_4 、 C_2H_4 を生成するものと推察される。また、図において、各ガス量は紙および厨芥と同様に滞留時間が長くなるにつれて一定量に収束し、熱分解温度条件が高くなるほど短時間で収束する様子が見られる。

これらの結果と、第3章で述べた炭素数5以上の炭化水素生成量が熱分解温度の上昇に伴って減少し、その炭化水素ガスおよび H_2 生成量が増加する現象から、PEの二次熱分解反応は、一次熱分解反応で生成した炭化水素が気相で熱分解し、炭化水素ガスおよび H_2 を生成する反応であると考えられる。

次に、図に示す各物質のガス生成量の滞留時間による変化から、特に全炭化水素ガス、COおよび H_2 の二次熱分解反応による生成速度の解析を試みた。二次熱分解反応を一般的な1次反応であると仮定すると、各ガス生成量の時間変化は次式のような形式で表わすことができる。

$$a(t) = a_1 + a_2 \cdot (1 - e^{-kt})$$

$a(t)$: 熱分解揮発後 t sec におけるガス生成量 (mg/g)

t : 滞留時間 (sec)

a_1 : 一次熱分解反応によるガス生成量 (mg/g)

a_2 : 二次熱分解反応による最大ガス生成量 (mg/g)

k : 二次熱分解反応によるガス生成速度定数 (1/sec)

a_1 は滞留時間が0の場合の値であり、一次熱分解反応によって熱分解揮発化した瞬間のガス生成量に相当する。 a_2 は二次熱分解反応によってタールや高級炭化水素の二次熱分解反応によって生成する最大のガス生成量であり、 a_1 と a_2 の合計量は、各図におけるガス生成量の収束値に相当する。

a_1 、 a_2 およびガス生成速度定数 k は物質の種類、ガスの種類および熱分解温度条件によって異なるので、全炭化水素ガス、CO、 H_2 について実験結果 (図 4.14 ~ 図 4.22) に最も適合する値を求めた。(4.16) 式は非線形であるので、非線形パラメータ推定法の一つである Gauss-Newton 法を用いてパラメータ推定を行った。実際の計算は、京都大学大型計算機センターの最小二乗法標準プログラム・ライブラリ (SALS) を用いて行った。各固形有機物の a_1 、 a_2 、 k の推定値を表 4.2 ~ 表 4.4 に示す。

この結果、どのガスの a_1 、 a_2 の値も温度条件が高いほど増加していることがわかる。したがって、600~800℃の温度条件では温度が高いほどガス生成量が増加することになる。ガス生成速度定数 k の値は、どのガスも温度上昇に伴って高くなっている。したがって、温度が高いほど二次熱分解反応によるガス生成速度が速いことがわかる。また、同じ温度条件では k の値はガスの種類によって若干異なっているが、全般的によく似た値となっており、これらのガスが、タールや高級炭

化水素の二次熱分解反応によってほぼ一定の比率で生成するものと考えられる。また、このことからガス生成速度定数 k はタールや高級炭化水素の二次熱分解速度定数であると見なすことができる。

このように、都市ごみを構成する代表的な物質である紙、厨芥および PE の二次熱分解反応によるガス生成速度は (4.17) 式のような簡単な形式で整理でき、都市ごみを高温条件で熱分解処理した場合のガス生成量に与える滞留時間の影響はこの式を用いてある程度予測できると考えられる。

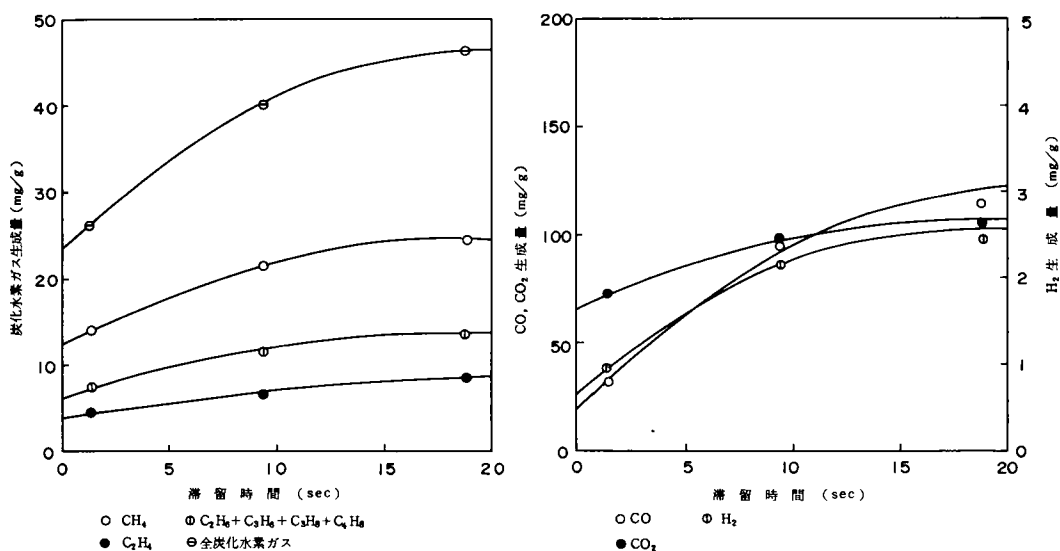


図 4.14 紙の生成ガス量変化 (600°C)

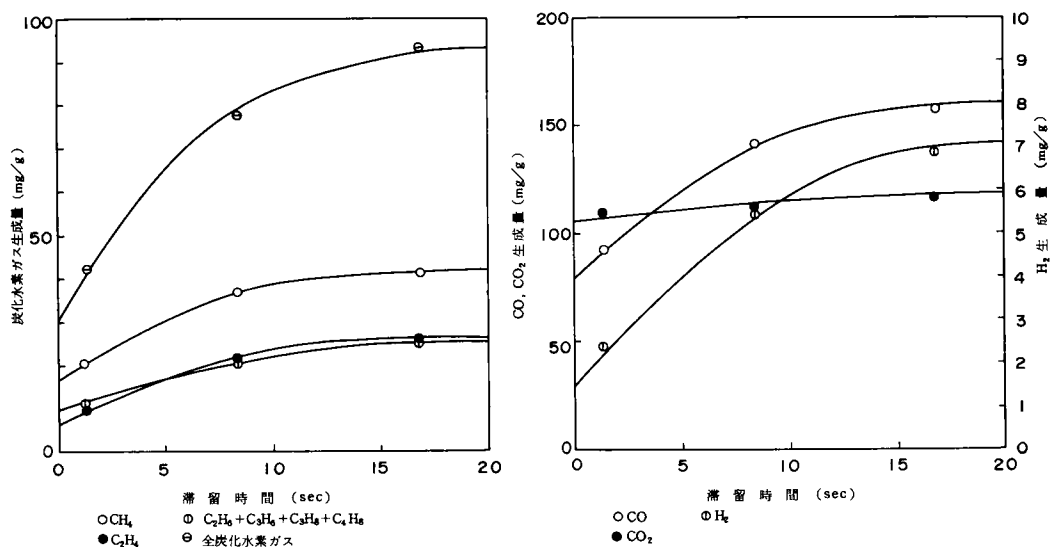


図 4.15 紙の生成ガス量変化 (700°C)

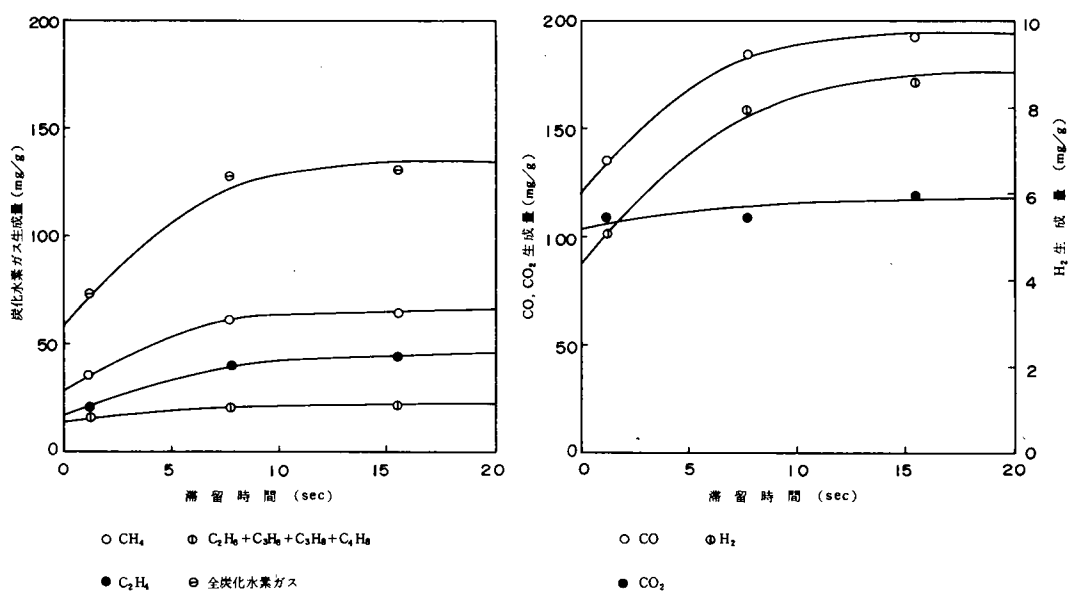


図 4.16 紙の生成ガス量変化 (800°C)

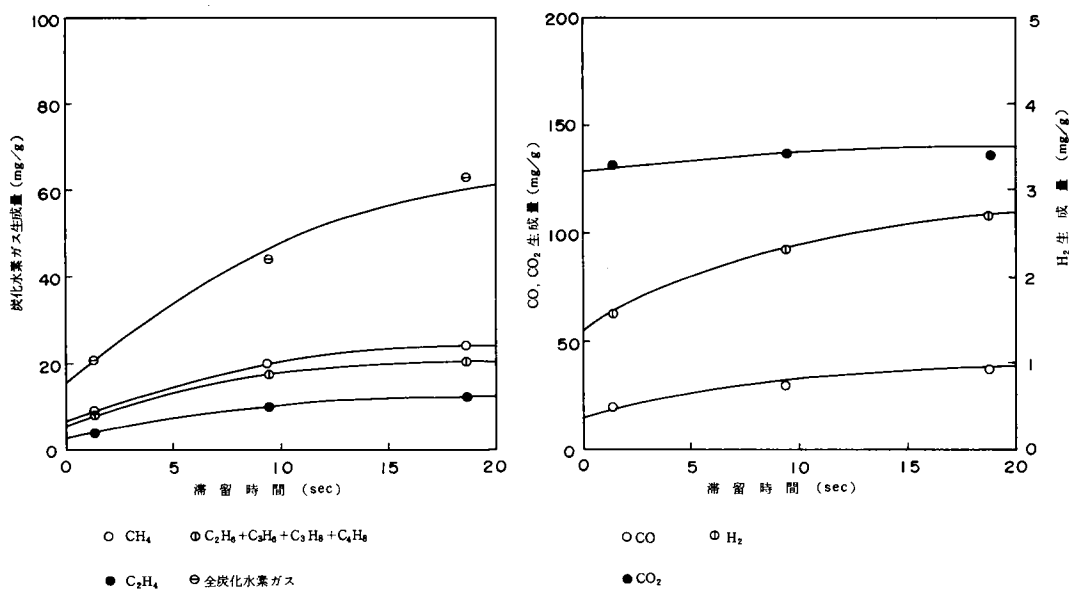


図 4.17 屑芥の生成ガス量変化 (600°C)

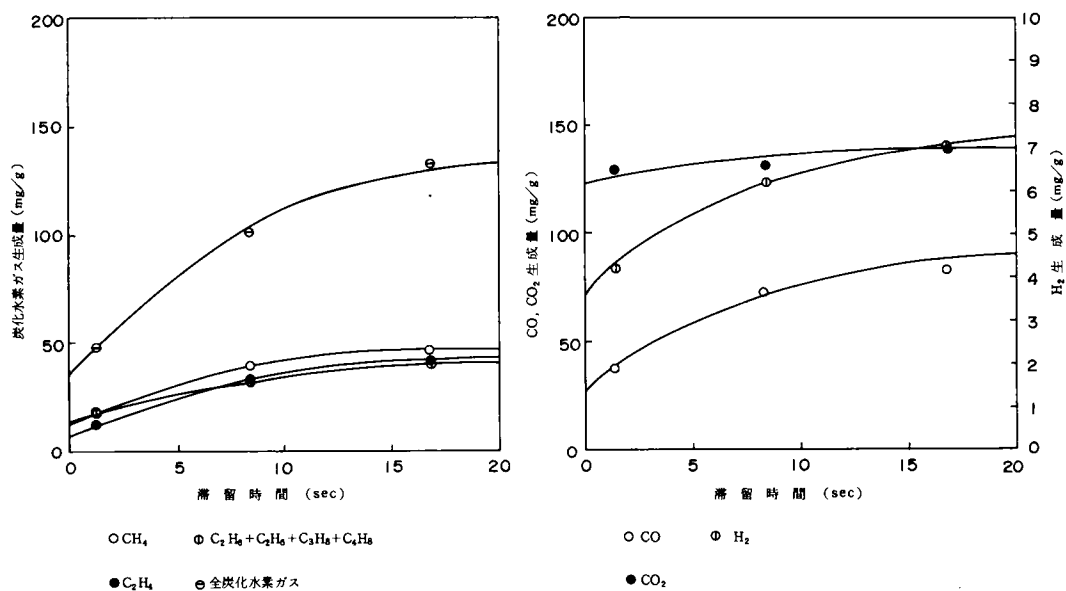


図 4.18 厨芥の生成ガス量変化 (700°C)

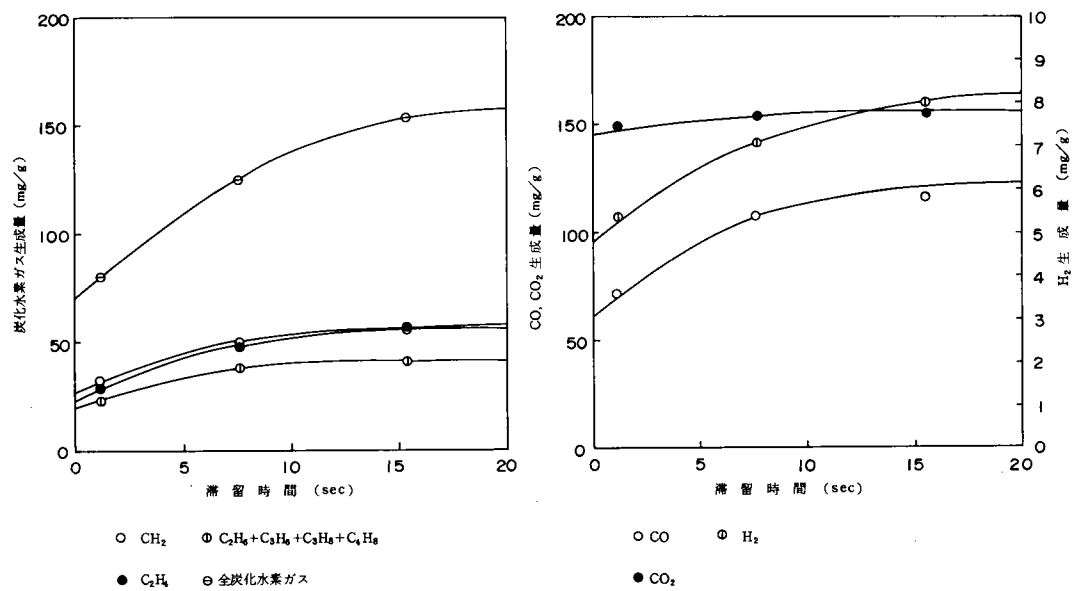


図 4.19 厨芥の生成ガス量変化 (800°C)

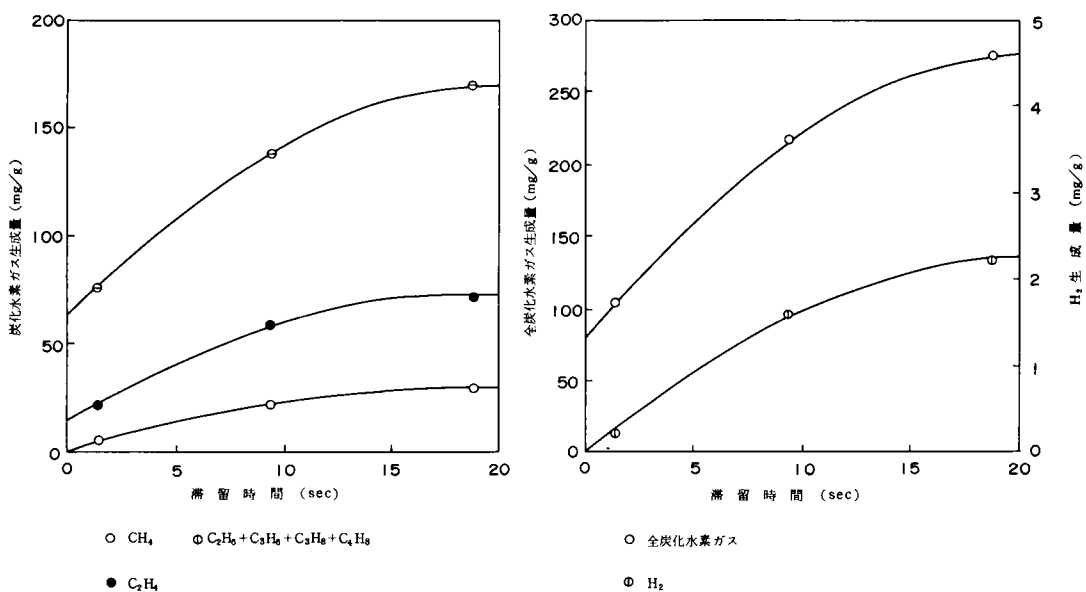


図 4.20 ポリエチレンの生成ガス量変化 (600°C)

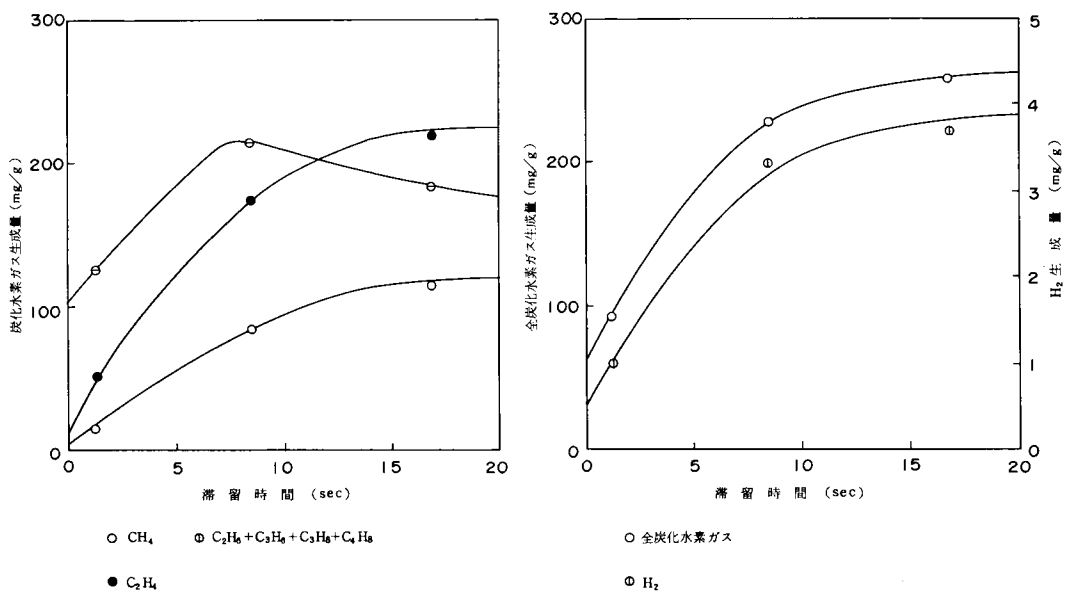


図 4.21 ポリエチレンの生成ガス量変化 (700°C)

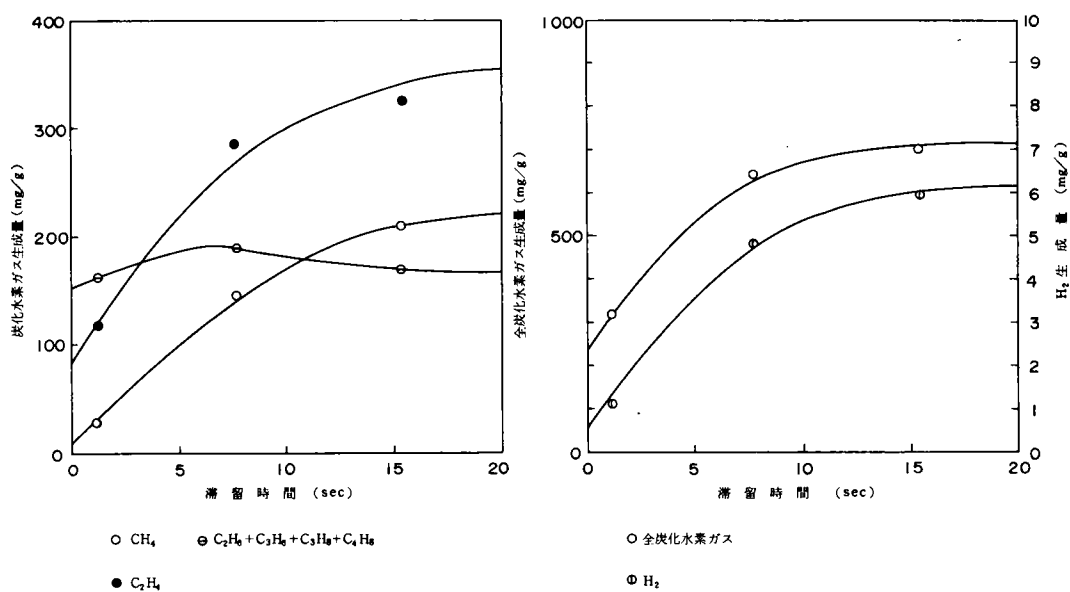


図 4.22 ポリエチレンの生成ガス量変化 (800°C)

表 4.2 紙の二次熱分解反応パラメータ

	炭化水素ガス			CO			H ₂		
	a_1	a_2	k	a_1	a_2	k	a_1	a_2	k
600℃	21	27	0.133	20	105	0.129	0.6	2.6	0.097
700℃	30	67	0.155	76	86	0.170	1.4	6.0	0.144
800℃	58	80	0.202	119	78	0.220	4.2	4.6	0.206

表 4.3 厨 芥の二次熱分解反応パラメータ

	炭化水素ガス			CO			H ₂		
	a_1	a_2	k	a_1	a_2	k	a_1	a_2	k
600℃	15	48	0.112	17	27	0.082	1.4	1.6	0.109
700℃	35	111	0.125	28	61	0.136	3.6	3.8	0.136
800℃	64	101	0.152	60	65	0.165	5.1	3.3	0.130

表 4.4 ポリエチレンの二次熱分解反応パラメータ

	炭化水素ガス			H ₂		
	a_1	a_2	k	a_1	a_2	k
600℃	77	232	0.095	0	2.5	0.112
700℃	110	440	0.171	0.5	3.5	0.169
800℃	220	500	0.217	0.5	6.1	0.144

4.5 要 約

本章では各種の固形有機物が混合し、しかも水分を多く含む状態の都市ごみの熱分解について検討した。また、第3章で行った熱分解実験結果の考察から、ガス生成に重要な役割を果たすと考えられる二次熱分解反応については詳しく解析した。

4.2では種々の組成の模擬ごみや模擬ごみと下水汚泥を混合した試料を用いた熱分解実験を行い、固形有機物の混合が熱分解に与える影響について検討した。その結果、混合によって特に異った分解機構による生成物が生成する可能性は少なく、生成物については加成性が成立することがわかった。したがって、都市ごみの組成が変化しても、加成性を仮定することによって生成物組成をある程度予測できると考えられる。

4.3では含水模擬ごみの熱分解および水蒸気雰囲気における熱分解実験を行い、水分や水蒸気が熱分解に与える影響を検討し、以下に述べる知見を得た。

含水模擬ごみを窒素雰囲気中で熱分解した実験では、水分の多くが先に蒸発してしまうので、水分が熱分解に与える影響は少ないことがわかった。一方、水蒸気分圧が高い雰囲気における熱分解では、700℃以上の温度条件で固定炭素がガス化する反応 ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) が起こり、残渣中の炭素量が減少するとともに CO 、 CO_2 、 H_2 の生成量が増加することがわかった。しかし、その反応速度を解析した結果、反応速度は遅く、水蒸気を吹き込む流動層炉を用いたプロセス以外の熱分解プロセスでは、ガス化反応はそれ程進行しないと推定される。

水蒸気雰囲気では炭化水素の二次熱分解が顕著となり、オレフィン系炭化水素ガスの生成量が増加することがわかった。また、水性ガス転化反応 ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$) が起こり、この反応速度が速いので800℃以上では、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O 組成は、この反応の平衡条件を満たすことがわかった。

4.4では模擬ごみや代表的な固形有機物の二次熱分解に関する実験を行い、二次熱分解の程度や反応速度の概略値について検討した。

セルロースを主成分とする紙や厨芥では、熱分解揮発化する過程で生成するタールが気相でさらに二次熱分解し、低級炭化水素、 CO 、 H_2 を生成することが確認された。また、ポリエチレンでは、熱分解揮発化する過程で多く生成する高級炭化水素が気相でさらに二次熱分解し、 CH_4 、オレフィン系低級炭化水素、 H_2 を生成することが確認された。また、これらの固形有機物の二次熱分解による炭化水素ガス、 CO 、 H_2 生成量と気相における滞留時間との関係を(4.17)式の形式で整理した。これらの二次熱分解反応に関する解析結果から、特に熱分解ガス化を目的とした熱分解プロセスでは、従来指摘されていた熱分解揮発過程の操作温度だけでなく、熱分解揮発化した生成物を高温度雰囲気に長く滞留させることが重要であり、流動層炉では流動ガス量やフリーボード部の設計が重要であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 片柳健一, 平岡正勝 : 第 5 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 121 (1984)
- 2) D. A. Hottman, R. A. Fitz : *Env. Sci. & Tech.*, 2, 11, 1023 (1968)
- 3) 建設産業調査会 : 廃棄物の処理と利用, 90 (1973)
- 4) 村田勝英, 秋本実 : 日本化学会誌, 6, 774 (1976)
- 5) J. M. Beeckman & C. Park : *Env. Sci. & Tech.*, 5, 1, 69 (1971)
- 6) 武田信生 : スラッジの処理に伴う有害物質の挙動に関する研究, 京都大学工学部学位論文 (1978)
- 7) King & Warburton : *Oil Gas J.*, Dec. 2, 92 (1952)
- 8) G. S. Scott : *Ind. & Eng. Chem.*, 33, 1284 (1941)
- 9) B. E. Reide, D. Hanesian : *ibid.*, *Process Des. Develop.*, 14, 1, 70 (1975)
- 10) H. Yoon, J. Wei & M. M. Den : *AIChE J.*, 24, 5, 885 (1978)
- 11) C. Y. Wen : *Ind. & Eng. Chem.*, 60, 9, 34 (1968)
- 12) C. Y. Wen : *ibid.*, 62, 8, 30 (1970)
- 13) M. Ishida : *Chem. Eng. Sci.*, 30, 125 (1975)
- 14) 北川浩他 : 化学工学, 32, 576 (1968)
- 15) D. R. Stull, H. Prophet : *JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition* (1971)

第5章 都市固形廃棄物の乾燥・熱分解速度に関する研究

5.1 緒 言

都市廃棄物を対象とした熱分解プロセスの設計条件や操作条件を検討する場合には、都市廃棄物の乾燥・熱分解速度を把握しておく必要がある。第3章では都市廃棄物を構成する代表的な固形有機物の熱分解機構に関して解析し、これらの熱分解反応速度を簡単な近似式を用いて表現したが、これは熱分解反応速度と温度との関係のみを表わしたものである。しかし、実際の都市廃棄物は、ある大きさを有した水分を含む固形有機物であるために、その乾燥・熱分解過程は相変化や反応を伴う物質と熱の同時移動現象であり、前述した各固形有機物の熱分解反応速度だけでなく、乾燥特性や内部および表面の物質、熱移動速度も関連した総括的な乾燥・熱分解速度が問題となる。

そこで、本章では都市廃棄物を構成する代表的な含水固形有機物の乾燥実験を行い、乾燥特性について解析した。また、含水固形有機物を600～800℃の高温条件で加熱して重量減少および温度変化を測定する実験を行い、これらの大きさをもった固形有機物の乾燥、熱分解過程の現象を把握するとともに、乾燥、熱分解速度に影響を与える諸条件について定性的な検討を加えた。これらの実験および解析結果については5.2で述べている。

さらに、実験結果や従来から行われてきた研究結果を比較検討することによって、乾燥、熱分解過程を表わす数学モデルを導き、モデル式によるシミュレーションを行うことにより乾燥、熱分解速度に与える諸因子について定量的な検討を加えた。数学モデルおよびシミュレーション結果については5.3で述べている。

5.2 乾燥・熱分解速度に関する実験的研究

5.2.1 はじめに

都市廃棄物の乾燥・熱分解速度について解析を行う場合には、従来から行われてきている固体材料の乾燥過程に関する研究、高温条件下における固形有機物の乾燥および熱分解過程を含む燃焼過程に関する研究などが参考となる。

固体材料の乾燥速度に関する研究は主に含水材料を乾燥利用することを目的として行われてきている。亀井、桐栄らは多種類の固形材料の乾燥速度を測定して、その結果を乾燥特性曲線として整理し、乾燥特性は物質の性状や水分の存在形態などによって異なることを報告している¹⁾。また、乾燥現象は水の蒸発による相変化を伴う物質と熱の同時移動現象であり、特に非吸着性物質のように現象が比較的単純な場合については、Luikov²⁾³⁾、Nissan^{4)~6)}、桐栄らによって理論的に解析されている^{7)~9)}。

都市廃棄物を構成する固形有機物の乾燥・燃焼速度に関する研究は高月によって行われており、ろ紙、下水汚泥、おがくずなどの含水試料の水分および可燃分の減少速度と試料の水分、高密度および雰囲気温度との関係を実験式として整理している¹⁰⁾。一方、高温条件下における乾燥、熱分解および燃焼過程に関する研究は、主に防火の目的から木材やセルロース物質を対象として行われており、その多くは複雑な現象を相変化を伴う熱移動現象として単純化して取り扱うことによって解析している。Williams は 湿潤木材を輻射強度 $2.0 \sim 3.1 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の条件で燃焼させる実験を行い、蒸発面の移動速度は熱伝導による熱移動だけ関連するとして、Neuman 問題を蒸発面に適用して蒸発速度を求めている¹¹⁾。Simms は湿潤木材の発火実験を行い、蒸発潜熱を比熱に含めて取り扱う方法で熱伝導方程式を導いて解析している¹²⁾。秋田は木材の燃焼反応熱項を加えた熱伝導方程式を導いて解析している¹³⁾。北川らは、熱分解や燃焼過程を表わす体積反応モデルを提案し、反応熱に含めた総括比熱を入れた熱伝導方程式を導いて解析している^{14) 15)}。また、浦辺はこれらの結果を下水汚泥の乾燥、燃焼機構の解析に適用し、乾燥による相変化、燃焼による内部発熱を含めた熱伝導方程式を導いて解析している¹⁶⁾。

しかし、固体の乾燥特性は物質の性状や含水状態によって異なる個有なものであること、本研究で問題とする固形有機物の乾燥・熱分解過程には燃焼過程を含まないことなどから、上に述べた研究結果を本研究の問題に直接適用することはできず、どうしても各固形有機物の乾燥、熱分解実験を行い、乾燥特性や乾燥、熱分解過程の現象を把握することが必要となってくる。そこで、ここでは、都市廃棄物を構成する代表的な含水物質である紙、厨芥および下水汚泥脱水ケーキを 150°C の温度条件下で加熱して重量減少を測定することにより、これらの物質の乾燥特性を解析した。また、上述した3種類の含水物質とポリエチレン (PE) をそれぞれ $600 \sim 800^\circ\text{C}$ の高温条件下で加熱して重量減少および温度変化を測定する実験を行い、これらの大きさをもった物質の総括的な乾燥・熱分解速度に影響を与える諸条件について検討した。

5.2.2 実験方法

(1) 供試試料

本研究では、都市ごみを構成する代表的な固形有機物である紙、植物性厨芥、PE および下水汚泥脱水ケーキを試料として実験に供した。各試料の工業分析値を表 5.1 に示す。このうち、紙については、絶乾した試料に水を霧吹きで散布して、水分を 0, 20, 40, 60 % に調整したものを実験に供した。下水汚泥脱水ケーキは T 処理場で採取した含水状態の石灰薬注・真空脱水ケーキを直接実験に供した。

(2) 実験装置と実験方法

本実験で使用した装置のフローシートを図 5.1 に示す。この実験装置は第 3 章で述べた熱分析で使用した真空理工製示差熱天秤 1500RH 型を改造したもので、赤外線加熱炉、天秤・温度測定部、温度制御器・記録計部、窒素ガス供給系統から構成されている。赤外線加熱炉は温度制御器に直結

表 5.1 試料の工業分析値

単位：wt %

	水分	灰分	可燃分	揮発分
紙	0	3.8	96.2	83.2
植物性厨芥	93.4	10.9	89.1	75.7
下水汚泥	75.0	47.4	52.6	48.4
ポリエチレン	0	0	100	99.9

されている白金－白金・13% ロジウム熱電対を中心部に設け炉温制御がなされる。また、横方向への移動が可能である。天秤部は試料の温度を測定する白金－白金・13% ロジウム熱電対と一体となっており、熱電対の先端に試料容器を設けて試料重量と温度変化を同時に測定できるようになっている。試料容器は石英製であり容積が異なる2種類のものを用いた。その概略図5.2に示す。窒素ガス供給系統は窒素ガスボンベと窒素ガス流量を測定するバルブ付ロタメータにより構成されており、流量はバルブの開閉程度で調整される。

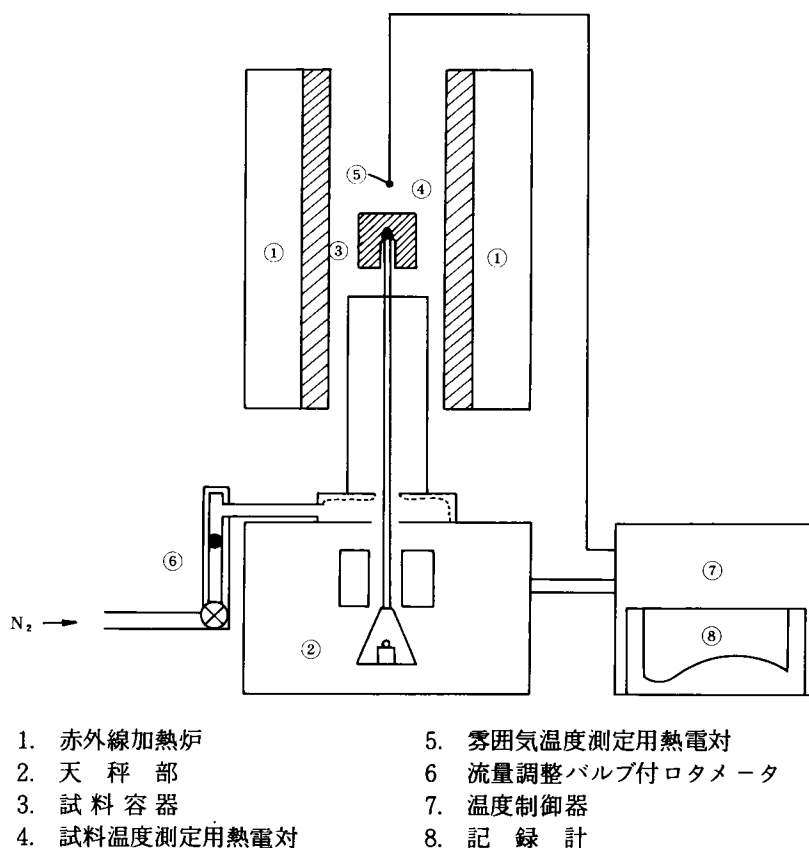
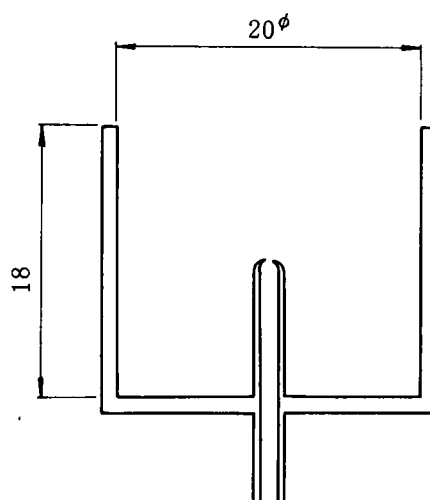
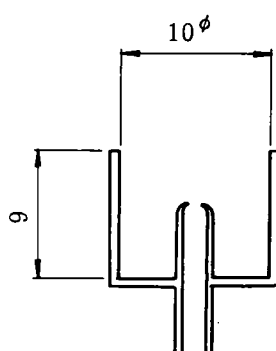


図 5.1 重量変化測定装置



試料容器 I (5.7cm³)



試料容器 II (0.7cm³)

図 5.2 試料容器

上に述べた実験装置を用いて、乾燥および乾燥・熱分解に伴う試料の重量減少を以下の手順で測定した。

- ① 試料を容積 5.7cm³または容積 0.7cm³の試料容器に入れ、試料中心部に天秤と一体となった試料温度測定用熱電対を挿入する。
- ② 試料の回りに窒素ガスを流量 200~300ml/min の条件で流し、窒素ガス雰囲気とする。
- ③ 赤外線加熱炉を試料からはずした状態で所定の温度条件に加熱した後、試料容器が加熱炉の中心部にくるように留意して、加熱炉を素早く移動させ、試料の加熱を開始する。

- ④ レコーダーによって乾燥または乾燥・熱分解に伴う試料の重量減少および中心部温度の経時変化を測定する。

5.2.3 実験結果と考察

(1) 乾燥特性の解析

固形有機物のうち特に水分の多い紙、植物性厨芥および下水汚泥脱水ケーキなどのバイオマスの乾燥速度特性を把握するために図 5.1 に示した装置を用いて乾燥に伴う重量変化の測定実験を行った。

実験は 1.5~2.0 g の含水試料を 5.7cm²の試料容器に入れ、加熱炉の温度条件を 150℃に設定して、5.2.1 で述べた手順で行った。温度条件を 150℃に設定したのは、これらの物質の熱分解が起こるのを防ぎ乾燥現象のみを観察するためである。各試料の乾基準の含水率（乾燥試料量に対する水分量の比）と中心温度の経時変化を図 5.3、図 5.5、図 5.7 に示す。また、乾燥速度と含水率との関係を表わす乾燥特性曲線を図 5.4、図 5.6、図 5.8 に示す。また乾燥速度は単位時間当たりの含水率変化量（1/sec）である。

これらの乾燥速度特性を表わす曲線は試料によって異なるが、その形はいずれも図 5.9、図 5.10¹⁾ に示す一般的な乾燥速度特性を表わす曲線とよく一致している。図におけるⅡの恒率乾燥期間は流入熱量がすべて材料表面における水分蒸発に使用され、乾燥速度および材料温度が一定となる期間である。Ⅲの減率乾燥期間は材料内部からの水分移動が表面蒸発速度に追いつかなくなり、材料温度も上昇して乾燥速度が次第に減少する期間である。限界含水率は、恒率乾燥期間から減率乾燥期間へ移行する際の材料の平均含水率であり、乾燥の難易を示す重要な特性値である。また、減率乾燥期間は、減率乾燥第 1 段と減率乾燥第 2 段の 2 段階に分けられることが知られている。減率乾燥第 1 段は表面蒸発速度と比較して材料内部の水分移動速度が小さくなり、全体の乾燥速度は水分移動に律せられる期間であり、乾燥速度は一般に含水率に比例して減少する。減率乾燥第 2 段は乾燥の進行によって材料表面に乾所を生じて、水分蒸発面が内部へ次第に進行する期間であり、乾燥速度は材料内部の熱移動速度¹⁷⁾、水分および水蒸気移動速度に律せられる期間である。

図 5.3、図 5.5、図 5.7 に示した各試料中心部の温度の経時変化を見ると、いずれの試料も約 60℃まで温度が上昇し、60、90℃に温度プラトーが観察される。約 60℃の温度プラトーは乾燥速度が一定の恒率乾燥期間で見られ、この乾燥条件における湿球温度に相当すると考えられる。約 90℃の温度プラトーは減率乾燥期間で見られ、温度がこのプラトーから急激に立ち上がる時に乾燥がほぼ終了していることが観察される。この温度プラトーは熱移動速度と水分蒸発速度が試料内部の蒸発面において平衡を保つために起こる現象であり、この一定温度にある部分は湿潤であるが、その後の温度上昇を開始する時に乾燥層に変化することが知られている。^{4)~6) 17)}

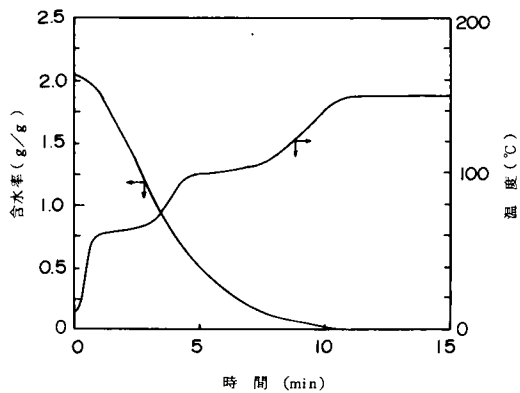


図 5.3 紙の含水率，温度の経時変化

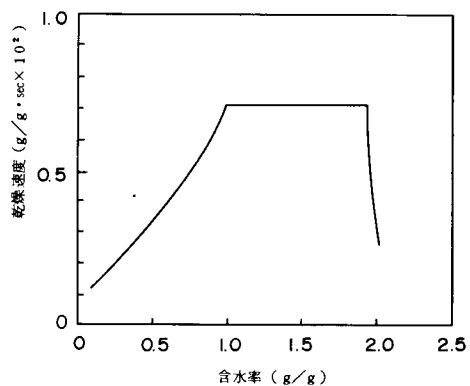


図 5.4 紙の乾燥特性曲線

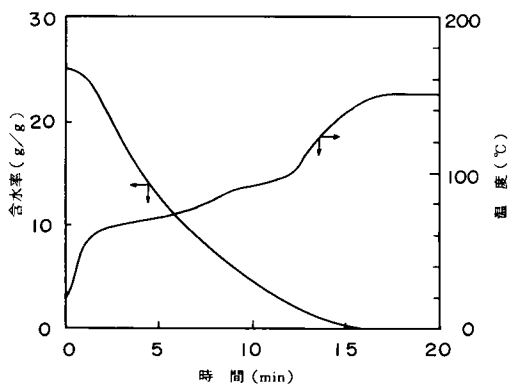


図 5.5 植物性厨芥の含水率，温度の経時変化

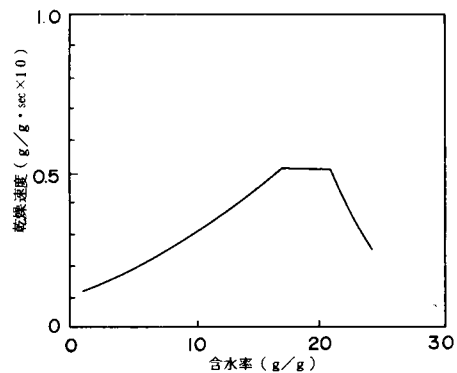


図 5.6 植物性厨芥の乾燥特性曲線

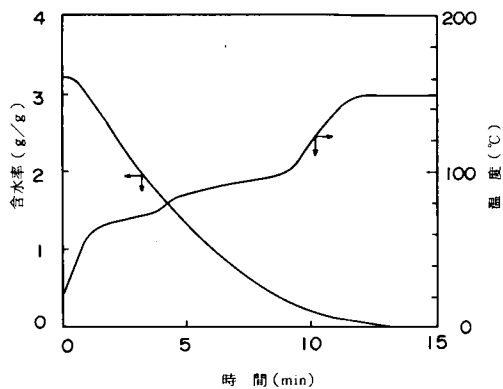


図 5.7 下水汚泥脱水ケーキの
含水率，温度の経時変化

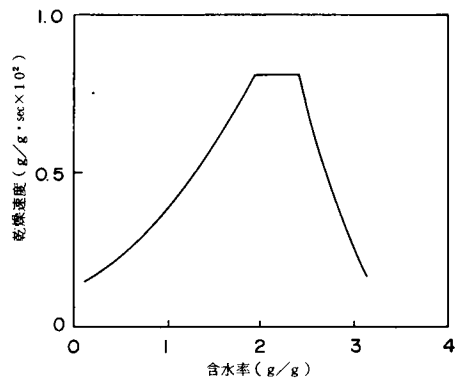


図 5.8 下水汚泥脱水ケーキの
乾燥特性曲線

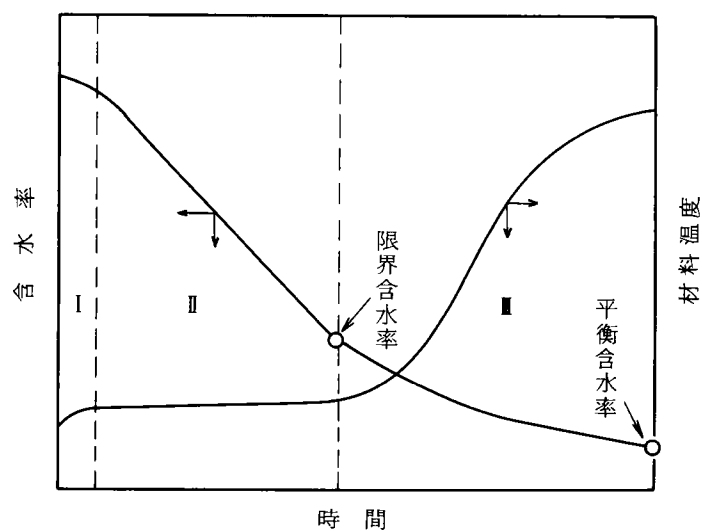


図 5.9 含水率，材料温度の経時変化

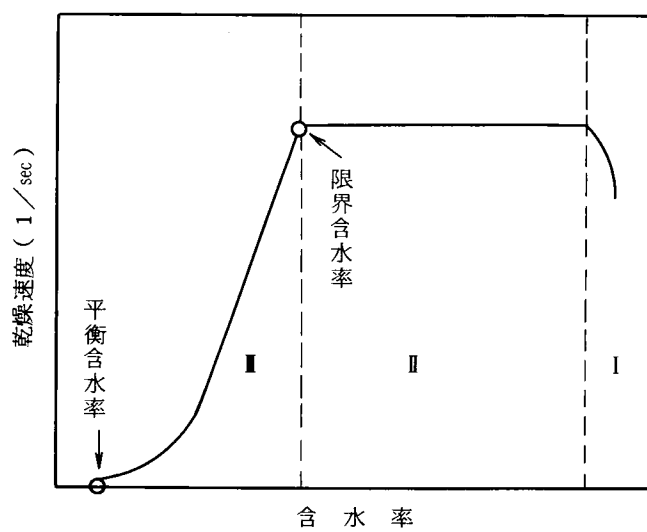


図 5.10 乾燥特性曲線

図 5.4, 図 5.6, 図 5.8 に示した乾燥特性曲線から各試料の限界含水率を求めると、紙の限界含水率は 0.95, 下水汚泥脱水ケーキの限界含水率は約 1.9 である。植物性厨芥は恒率乾燥期間が短かく限界含水率は約 17.0 と非常に高い値となっている。また、これらの試料では減率乾燥期間で乾燥速度が含水率に比例して減少する様子がほとんど見られないことから、減率乾燥第 1 段の期間は短く、恒率乾燥期間終了直後に表面に乾所を生じて減率乾燥第 2 段へ移行すると考えられる。

このように、限界含水率が高く減率乾燥第 1 段の期間が短いのは、これらの固形有機物が保有する水分の多くが毛管水、索状水、吸着水および細胞水などの物質内部で移動しにくい形態で存在することによると考えられる。本実験では測定しなかったが、砂などの移動しやすい間隙水のみを保有する物質の限界含水率は 0.11 ~ 0.13 程度の低い値であることが報告されている⁷⁾。植物性厨芥は保有水分の多くが最も移動しにくいと考えられる細胞水であるので限界含水率が最も高くなっている。また、下水汚泥は第 2 章で述べたように種々の条件によって含水率が異なるが、同時にその水分の存在形態も変化すると考えられ、限界含水率も変動すると考えられる。このことは、下水汚泥の脱水、乾燥、焼却プロセスなどの設計、維持管理等で重要な事項であると考えられるが、本研究の主旨ではないので、ここではその重要性を述べるにとどめる。

(2) 総合的な乾燥・熱分解速度の解析

紙、植物性厨芥、下水汚泥脱水ケーキおよび PE を高温雰囲気中に暴露した場合の乾燥・熱分解速度特性を把握するために、図 5.1 に示した装置を用いて乾燥・熱分解に伴う重量減少の測定実験を行った。実験は、各試料を 5.7cm³ および 0.7cm³ の石英容器に入れ、加熱炉の温度条件を 600 ~ 800℃ に設定して 5.2.2 で述べた手順で行った。

本実験のように、含水試料を高温雰囲気中にいきなり暴露した場合には、乾燥、熱分解過程を逐次あるいは同時に伴いながら重量を減じていくと考えられる。したがって、これらの過程を単独にとらえることはできないので、乾燥による水分の減少量と熱分解による揮発性可燃分の減少量の合計量を乾燥および熱分解反応進行度の指標とし、次式で計算される重量減少率を指標とした。

$$\text{重量減少率 (g/g)} = \frac{\text{水分減少量 (g)} + \text{揮発性可燃分減少量 (g)}}{\text{試料初期重量 (g)}} \quad (5.1)$$

また、単位時間当たりの重量減少率の変化量を重量減少速度 (1/sec) と定義した。

(a) 固形有機物の乾燥・熱分解過程

絶乾および水分 60% の紙、水分 95% の植物性厨芥、絶乾および水分 75% の下水汚泥脱水ケーキおよび PE を容積 0.7cm³ の試料容器に入れて、窒素ガス雰囲気下、700℃ の温度条件で乾燥・熱分解実験を行った。ただし、PE は試料容器内の状態を均一にするために、ペレット状の試料を入れた容器をいったん 200℃ に加熱してペレットを全て融解した後に冷却固化化したものを実験に供した。各試料の重量減少率、重量減少速度および試料中心温度の経時変化を図 5.11 ~ 図 5.16 に示す。

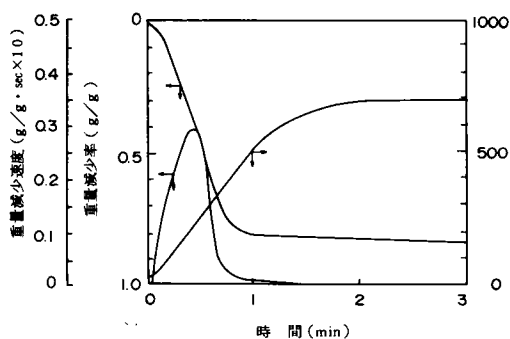


図 5.11 紙の重量減少率・減少速度・温度の経時変化（乾燥試料）

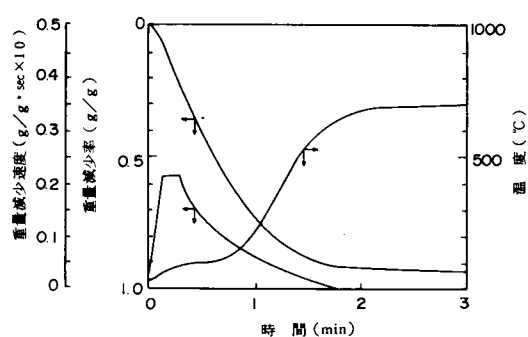


図 5.12 紙の重量減少・減少速度・温度の経時変化（含水試料）

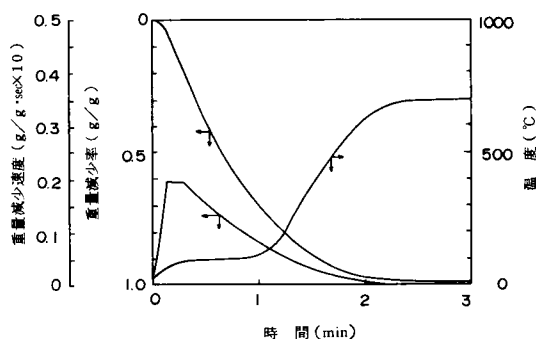


図 5.13 厨芥の重量減少率・減少速度・温度の経時変化（含水試料）

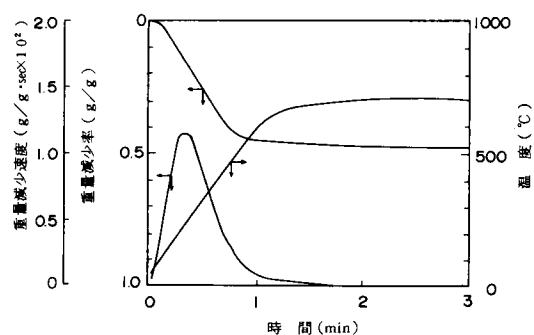


図 5.14 下水汚泥の重量減少・減少速度・温度の経時変化（乾燥試料）

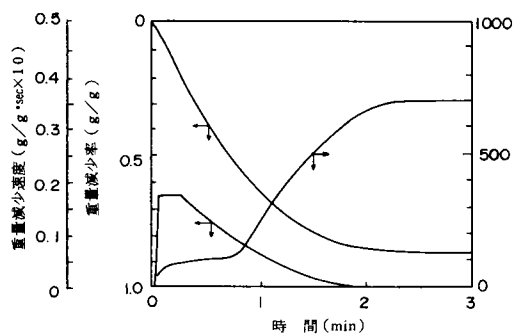


図 5.15 下水汚泥の重量減少率・減少速度・温度の経時変化（含水試料）

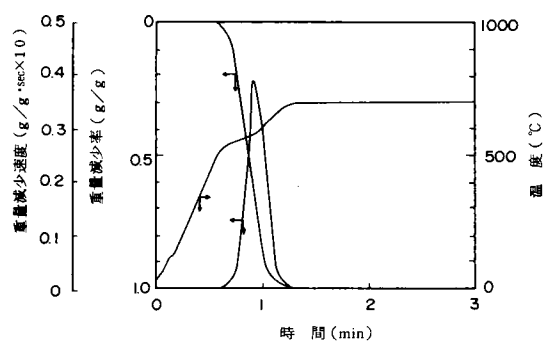


図 5.16 ポリエチレンの重量減少率・減少速度・温度の経時変化

紙、下水汚泥脱水ケーキの絶乾試料の重量減少は熱分解反応によって起こるものである。図 5.11 図 5.14 に示した結果を見ると、加熱開始直後からゆっくりと重量減少が始まり、加熱時間の経過とともに重量減少速度は増加してある時間で最大となり、その後は次第に遅くなっている。中心温度は加熱開始後はしばらく単調に上昇を続けるが、その後、上昇速度は遅くなり、ほぼ重量減少が終了する時間に雰囲気温度に到達する。また、重量減少の途中で加熱を止めた後、試料内部の状態を観察した。その結果、外側にチャー化した層、その内側の茶色の反応層およびその内側の未反応部に分かれている様子が観察された。これらの結果から、本実験のようにある大きさを有する乾燥したバイオマスを高温度雰囲気下で加熱した場合には、熱分解過程は予熱期間、熱分解期間の 2 つの期間に分けることができ、以下に述べるようにして各過程が逐次的に進行すると考えられる。

- ① 固体表面からの熱伝導によって温度は徐々に上昇し、表面温度が熱分解開始温度に到達すると表面から熱分解を開始する。
- ② 熱分解開始温度に到達した試料内部も順次熱分解を開始し、反応部が内部へ進行し、反応層を形成する。
- ③ 熱分解反応部が固体内部へ進行すると同時に表面から熱分解反応が終了してチャー化した残渣層が形成され、ある時間経過後熱分解反応は終了する。

上に述べた熱分解過程の概略を図 5.17 に示す。

一方、紙、下水汚泥脱水ケーキおよび植物性厨芥などの含水試料の重量変化および温度変化の様子は、前述した乾燥試料のものと異なっている。図 5.12，図 5.13，図 5.15 に示した結果を見ると、加熱開始直後から急激な重量減少が始まり、その後時間の経過とともに直線的に減少してある期間重量減少速度は最大かつ一定となるが、その後、時間の経過とともに次第に減少している。この重量減少速度が、最大かつ一定となる期間から減少していく期間に移行する時の重量減少量は、(1) で示した各試料の恒率乾燥期間から減率乾燥期間へ移行する時の重量減少量とほぼ一致している。したがって、これらの含水試料の重量減少速度が最大かつ一定となる時間は恒率乾燥期間に相当し、その後の重量減少速度が減少していく期間で、減率乾燥および熱分解が起きていると推定される。

同図に示したこれらの含水試料の中心温度の経時変化を見ると、加熱開始後徐々に上昇し、約 90～100℃で温度プラトーが存在し、その後は急激に上昇していることがわかる。しかし、(1)で述べた低温度条件の乾燥実験において恒率乾燥期間に見られた温度プラトーは観察されなかった。これは、本実験のような高温度条件における湿球温度は 70～80℃と高く、恒率乾燥期間も短かいので、恒率乾燥期間で試料温度が一定となる現象が不明瞭になったものと考えられる。

一方、高月、浦辺らはろ紙や下水汚泥脱水ケーキ層を一方の測から加熱する高熱流束下における乾燥・燃焼実験を行い、試料各部の温度の経時変化を測定した。その結果の一例を図 5.18 に示す。

図からわかるように、試料各部の温度は本実験で測定した中心部の温度変化と同様に 90～100℃で一定となるが、時間の経過とともに加熱面に近い部分から順次上昇し、その後、急激に上昇し

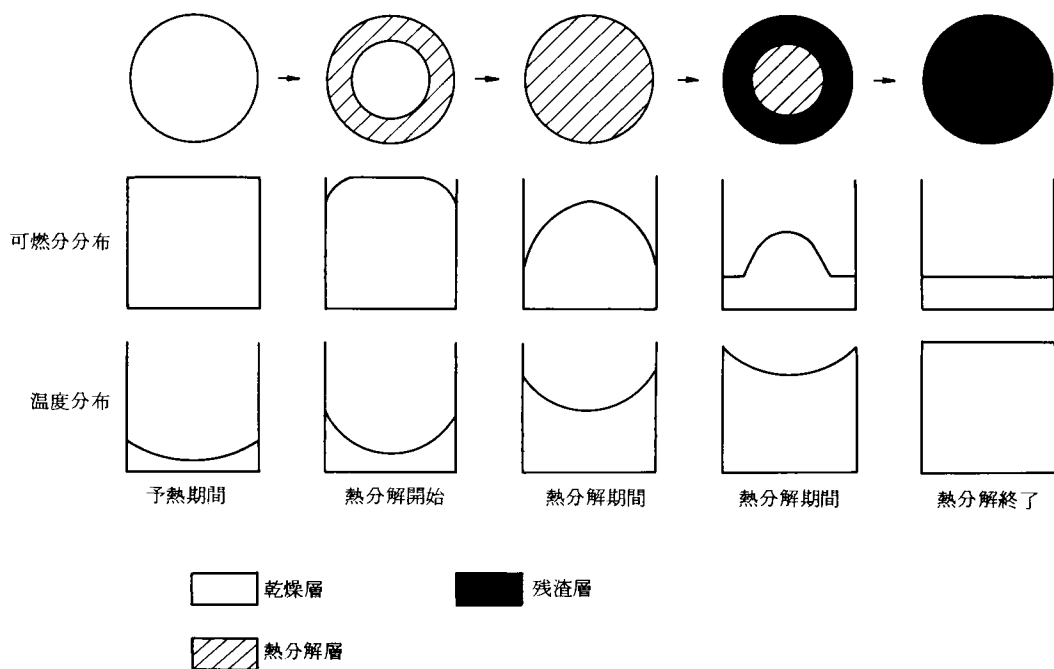


図 5.17 乾燥バイオマスの熱分解過程

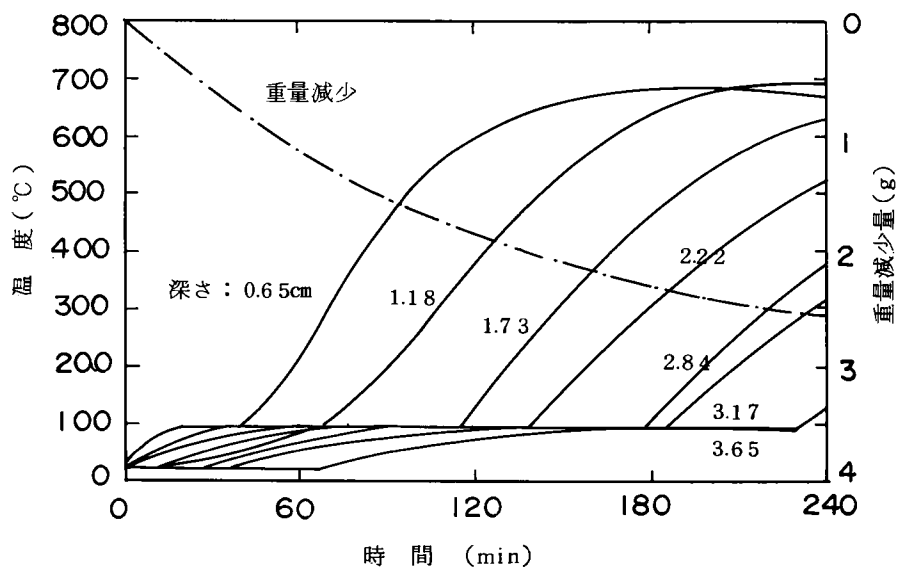


図 5.18 下水汚泥層の温度分布の経時変化

ている。また、試料の状態を観察し温度が90~100℃以下の部分は湿潤層であり、温度が90~100℃を越えて急激に上昇した部分は乾燥層であったと報告している^{10),16)}。この結果から、含水試料を高温度条件下で加熱した場合に試料内部の温度が90~100℃で一定となる現象は、(1)でも述べたように減率乾燥期間で蒸発面が内部へ進行し、蒸発面で熱移動速度と水分蒸発速度が平衡を保つために起こる現象であり、急激に温度が上昇するときに、その部分の乾燥が完了すると考えられる。

紙および下水汚泥脱水ケーキの含水試料の加熱実験において、恒率乾燥終了後、試料中心部温度が急激に上昇する前に加熱を止めて試料内部の状態を観察した。その結果、外側にチャー化した層、その内側に乾燥した未反応部、その内側にまだ乾燥しきっていない湿潤層が存在する様子が見られた。これらの結果から考察すると、都市廃棄物を構成する固形有機物のうち、一般に水分を多く含む紙、厨芥、下水汚泥などの大きさを有したバイオマスを高温度雰囲気下で加熱した場合には、乾燥、熱分解過程は予熱期間、恒率乾燥期間、減率乾燥・熱分解期間の3つの期間に分けることができ、以下のように各過程が逐次的に進行すると考えられる。

- ① 表面から供給される熱によって物質温度は上昇し、試料表面で水分蒸発が開始する。限界含水率以上の含水率を持つ物質では恒率乾燥期間が存在する。
- ② 平均含水率が限界含水率に達すると減率乾燥期間に移行し、蒸発面が物質内部に進行して蒸発面の内側に湿潤層が、外側に乾燥層が形成される。蒸発面の温度は90~100℃である。
- ③ 表面の温度が熱分解開始温度に到達すると熱分解反応を開始する。試料内部温度も表面からの熱伝導によって上昇し、熱分解開始温度に到達した部分は熱分解を開始し反応層を形成する。同時に蒸発面も内部へ進行していく。
- ④ 表面から順次熱分解反応が終了しチャー化した残渣層を形成する。ある時間経過後、熱分解反応が終了する。

上に述べたバイオマスの乾燥、熱分解過程の概略を図5.19に示す。

PEのようなプラスチックの重量減少は熱分解反応によって起こるものである。図5.16に示したPEの重量変化を見ると、加熱開始後しばらくの期間は重量減少が見られないが、中心温度がPEの熱分開始温度である400℃付近に達すると重量減少が始まり、その後短時間で全てが揮発化の様子がみられる。同図に示した中心温度の経時変化を見ると、110℃付近に小さな温度プラトーがあるが、時間の経過とともに急激に上昇している。急激な重量減少が見られる500~550℃で再び大きな温度プラトーがあるが、その後、雰囲気温度まで急激に上昇している。3.3.2で述べたPEの熱分解結果から考察すると、110℃付近の温度プラトーは供給熱がPEの融解熱として消費され、500~550℃付近の温度プラトーは供給熱が分解熱として消費されることにより生じると推察される。一方、中心温度が300℃付近に達した時に加熱を止めてPEの状態を観察したところ、全体が融解していることが確認された。

これらの結果から、本実験試料のようなある大きさを持ったPEを高温度雰囲気下で加熱した場

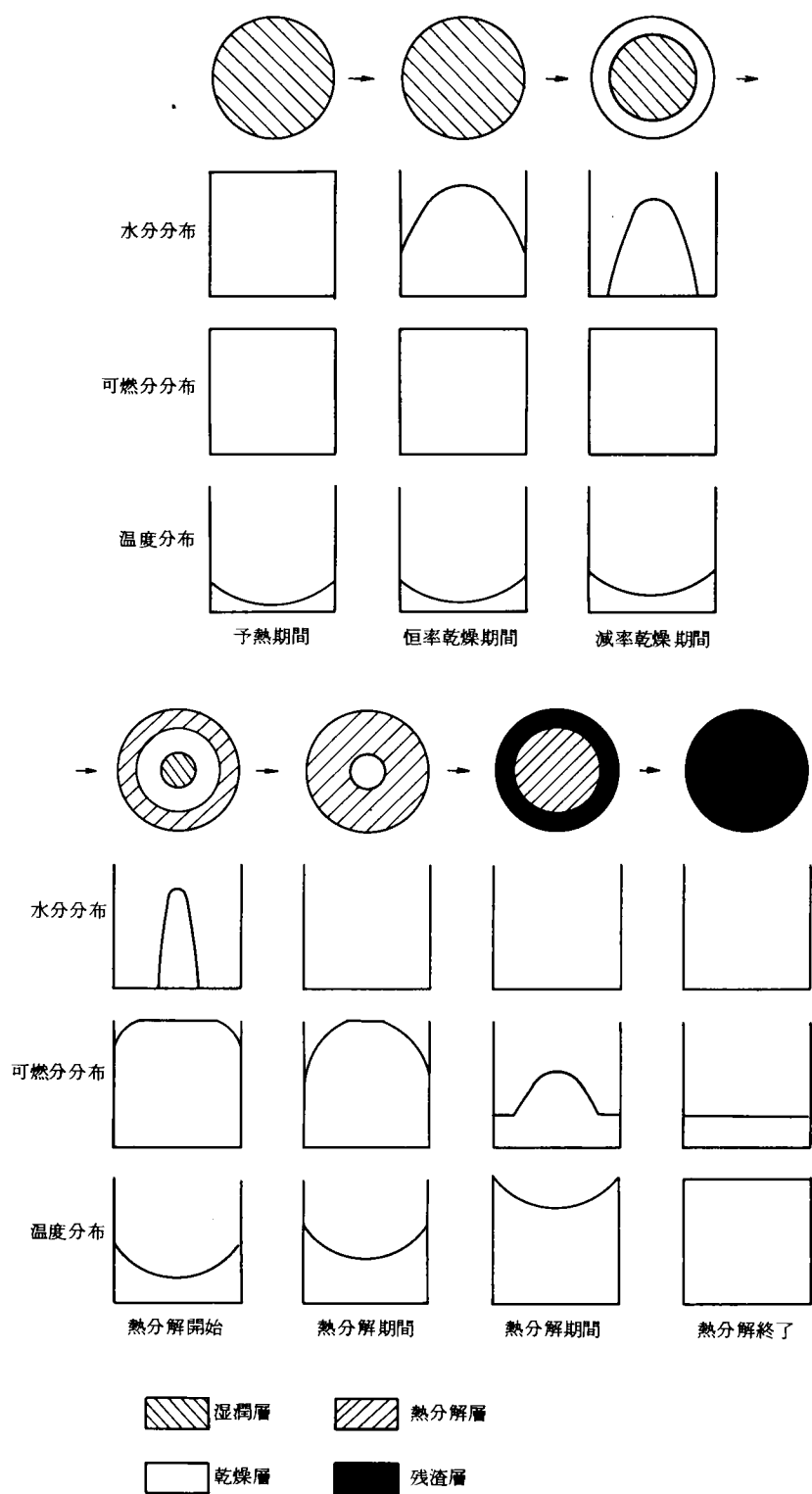


図 5.19 含水バイオマスの乾燥・熱分解過程

合には、その熱分解過程は予測期間、融解期間の3つの期間に分けることができ、以下に述べるように各過程が逐次的に進行すると考えられる。

- ① 表面から加熱され、表面温度が融解温度に達すると表面から融解し始める。
- ② 融解温度に達した試料内部も融解し始める。また融解して液状化した表面の温度が熱分解開始温度に達すると表面から熱分解反応を開始する。
- ③ 中心部も融解すると全体が液状化し、表面から蒸発するように熱分解揮発化する。ある時間経過後、全てが揮発化して反応を終了する。

上に述べたポリエチレンの熱分解過程の概略を図5.20に示す。

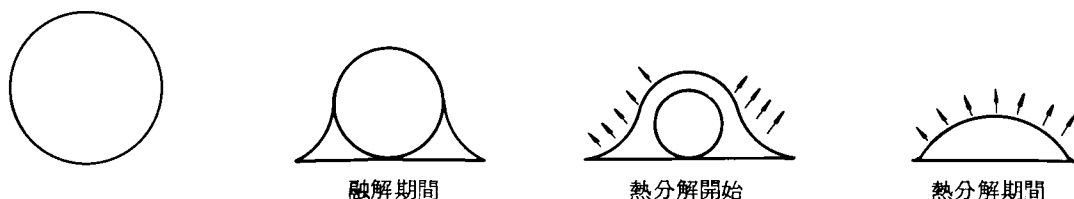


図 5.20 プラスチックの熱分解過程

(b) 総括的な乾燥・熱分解速度に影響を与える諸条件の検討

(a)で述べたように、都市廃棄物を構成する固形有機物はそれぞれの乾燥特性や熱分解特性が異なるので、同じような形状のものでも物質の種類によって総括的な乾燥・熱分解速度が異なることがわかった。しかしながら、実際にこれらの物質を熱分解プロセスで処理する場合には、乾燥・熱分解速度は雰囲気温度、大きさ、水分などの諸条件によって影響を受けると考えられる。¹⁰⁾¹⁸⁾そこで、これらの条件を変化させた乾燥・熱分解実験を行い、諸条件が総括的な乾燥・熱分解速度に与える影響度について検討した。実験試料には、諸条件を変えやすい紙を用いた。

雰囲気温度が総括的な乾燥・熱分解速度に与える影響を検討するために、水分60%の紙を600, 700, 800℃の温度条件で熱分解した場合の重量変化および中心温度の経時変化を図5.21に示す。この結果を見ると、雰囲気温度が高いほど乾燥、熱分解速度が速く、中心温度も短時間で雰囲気温度に達していることがわかる。乾燥および熱分解に必要な熱は雰囲気から試料へ対流伝熱や輻射伝熱によって供給されるが、これらの熱供給量は雰囲気温度を T_g (°C)、表面温度を T_s (°C)とすると、一般に次式で表わされることが知られている。

対流伝熱量

$$q_1 = h(T_g - T_s) \quad (5 \cdot 2)$$

輻射伝熱量

$$q_2 = \sigma(\epsilon_g(T_g + 273)^4 - \epsilon_s(T_s + 273)^4) \quad (5 \cdot 3)$$

この式からわかるように、雰囲気温度が高いほど単位時間あたりに試料に供給される熱量が増加することになる。この結果、単位時間あたりの水分蒸発量が増加し、また、物質内部の温度上昇速度も速くなることによって総括的な乾燥・熱分解速度は速くなると考えられる。

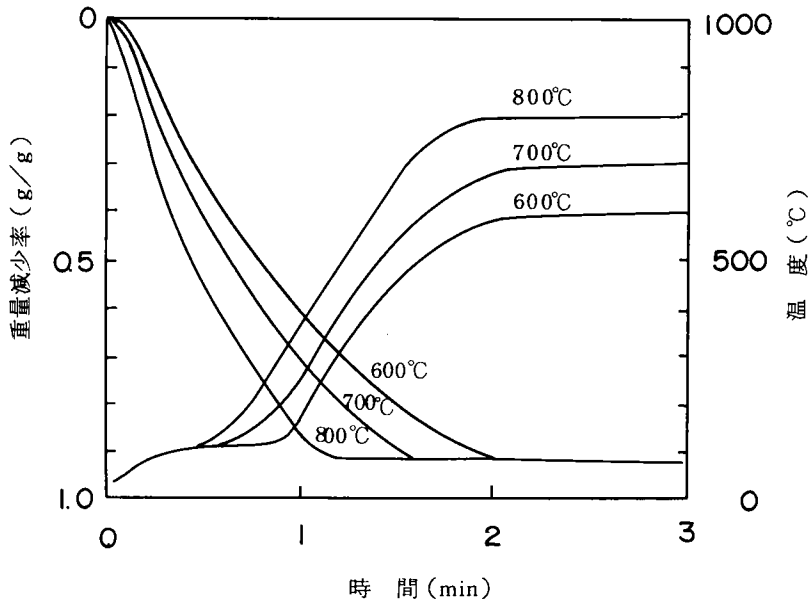


図 5.21 重量減少率・温度の経時変化に与える温度の影響
(紙，水分：60%)

含水の乾燥・熱分解速度に与える影響を検討するために、絶乾した紙および水分を20, 40, 60%に調整した紙の乾燥・熱分解実験を700℃の温度条件で行った。各条件における重量減少率と中心温度変化を図5.22に示す。その結果、乾燥による重量減少が主に起こると考えられる加熱開始直後の重量減少速度は水分量の違いによって大きな差は見られない。しかし、含水率が高いほど中心温度が90~100℃の温度プラトーから立ち上がるまでの時間および重量減少が終了するまでの時間が長くなっている。これらのことから、乾燥速度は水分により大きな影響を受けないが、水分が多いほど水の蒸発に消費される熱量が増加して各部の温度上昇速度が遅くなり、その結果、総括的な熱分解速度が遅くなると推察される。

物質の大きさや形状が乾燥・熱分解速度に与える影響を検討するために、水分40%の紙0.4gを0.7cm²の容器に、1.5gを5.7cm²の容器にそれぞれ入れて700℃の温度条件で乾燥・熱分解実験を行った。結果を図5.23に示す。その結果、大きい試料の方が重量減少速度が遅く、中心温度が90~100℃から立ち上がるまでの時間および重量減少が終了するまでの時間が長くかかっており、乾燥・熱分解速度は大きさの影響をかなり受けることがわかる。前

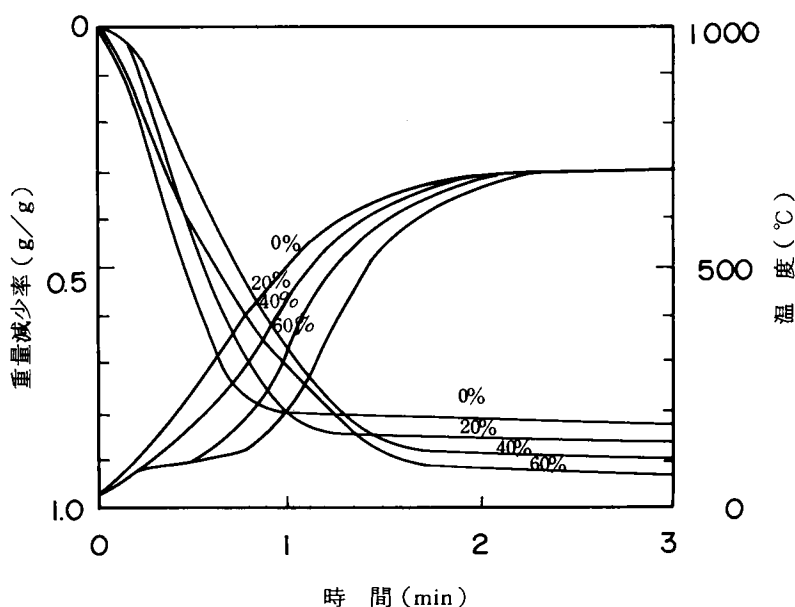


図 5.2.2 重量減少率・温度の経時変化に与える水分の影響
(紙, 水分: 0, 20, 40, 60%)

述したように、物質の乾燥・熱分解速度は単位時間当たりの受熱量が多いほど速くなる。物質の体積が大きくなると、一般に表面積が増大するために受熱量が増加するが、一方では水分量や熱容量が増加して熱を水分蒸発や物質温度上昇のために消費する量も増加する。したがって、体積に比べて表面積の大きな物質ほど乾燥・熱分解速度は速くなり、物質の形状および大きさの影響度は表面積と体積の比である程度は評価できると考えられる。一般にこの比は次式で示される比表面積で表わされる。

$$\text{比表面積 (1/cm)} = \frac{\text{粒子表面積 (cm}^2\text{)}}{\text{粒子体積 (cm}^3\text{)}} \quad (5.4)$$

本実験における 0.7 cm^3 の試料の比表面積は $6.3/\text{cm}$ であり、 5.7 cm^3 の試料の比表面積は $3.6/\text{cm}$ である。また、球形の粒子の場合は、(5.4) 式より比表面積は半径に反比例することがわかる。したがって、大きい粒子ほど比表面積は小さくなり、総括的な乾燥・熱分解速度は遅くなると考えられる。

都市廃棄物を構成する固形有機物の嵩密度は一般には各物質に固有のもので、上に述べてきた諸条件ほど変化はしないと考えられる。しかし廃棄物を熱分解プロセスへ供給する前段階で破碎したり造粒したりする場合、およびプロセス炉内での充填状態などで多少異なってくると考えられる。そこで、嵩密度が乾燥・熱分解速度に与える影響を検討するために含水率を 40% に調整した紙の

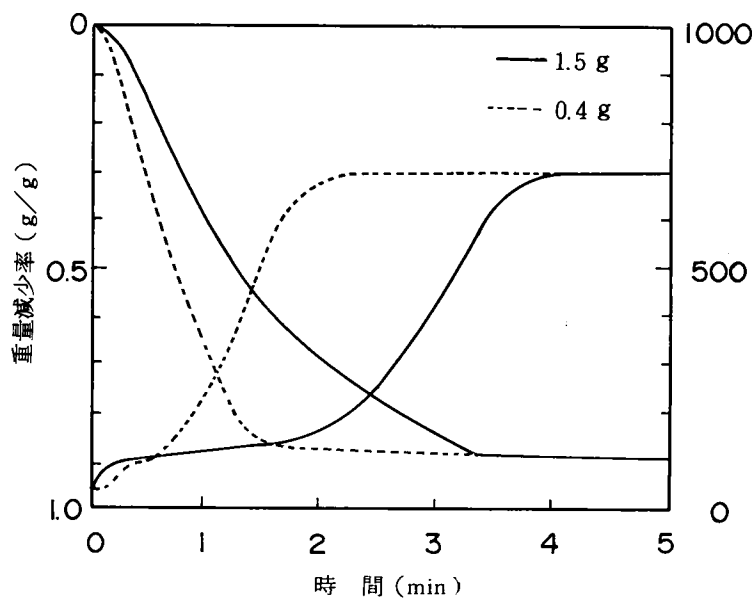


図 5.23 重量減少率・温度の経時変化に与える大きさの影響
(紙, 含水率 40%)

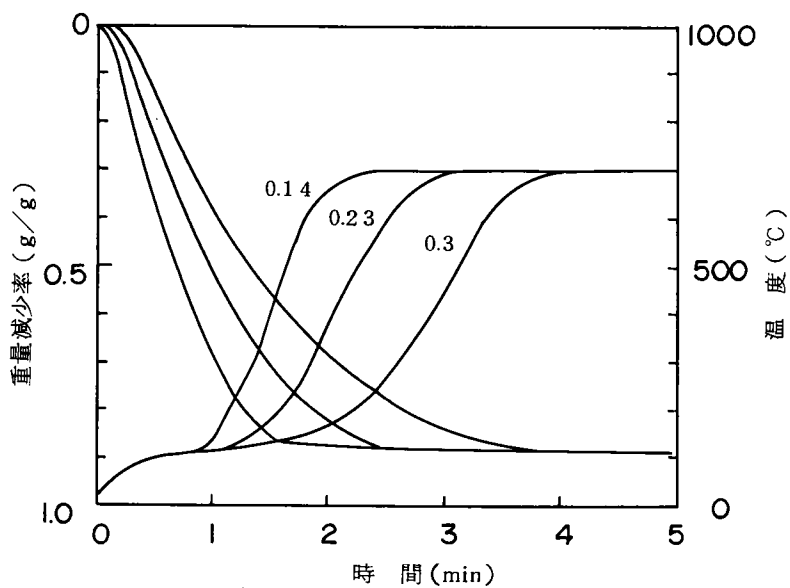


図 5.24 重量減少率・温度の経時変化に与える嵩密度の影響
(紙, 水分 40%, 密度: 0.14, 0.23, 0.3 g/cm³)

試料容器への充填密度条件を 0.14g/cm^3 、 0.23g/cm^3 、 0.3g/cm^3 に変化させて、 700°C の温度条件で乾燥・熱分解実験を行った。結果を図 5.24 に示す。この図から、嵩密度が高いほど重量減少速度が遅く、中心温度が $90\sim 100^\circ\text{C}$ から立ち上がるまでの時間および重量減少が終了するまでの時間が長くなっており、嵩密度が高くなると総括的な乾燥・熱分解速度が遅くなることがわかる。嵩密度が高くなると物質内部の伝熱係数が增大することによって物質内部への伝熱速度が早くなる¹⁶⁾ことが知られている。このことは、物質内部の温度を均一化して総括的な乾燥・熱分解速度を早める効果があるが、実験結果から判断するとこの効果は小さいと考えられる。一方、体積が同じならば密度が高くなるほど、水分量および熱容量が増加して熱を水分蒸発や温度上昇のために消費する量が增大する。本実験では、密度条件が変化しても表面積は変わらず、受熱量は同程度であるので、嵩密度が高いほど上述した効果によって熱消費量が增大して物質内部の温度上昇速度は遅くなり、総括的な乾燥・熱分解速度は低下すると考えられる。

5.3 乾燥・熱分解速度に関する理論的研究

5.3.1 はじめに

5.2 ではある大きさを持った固形有機物の乾燥・熱分解実験を行い、乾燥・熱分解過程について検討した。その結果、乾燥・熱分解過程は乾燥や物質の融解による相変化および熱分解反応を伴う複雑な熱と物質の同時移動現象であるが、これらの過程は、水を含まない固形有機物では予熱期間、熱分解期間の 2 つの期間（プラスチックの場合は、予熱期間、融解期間、熱分解期間）に、含水物質では予熱期間、恒率乾燥期間、減率乾燥・熱分解期間の 3 つの期間に分けて考えることができることがわかった。また、総括的な乾燥・熱分解速度に影響を与える諸条件を実験結果から検討した結果、熱移動速度と熱消費速度に影響する条件が重要であることがわかった。

そこで、本項では各過程を近似的に相変化や熱分解反応を伴う熱移動現象としてとらえ、熱移動に関する数学モデルを導き、モデル式によるシミュレーションを行い、乾燥・熱分解速度に影響を与える諸条件の影響度について検討した。

5.3.2 乾燥・熱分解過程の数学モデル

(1) 単一粒子を仮定した数学モデル

都市廃棄物を構成する固形有機物の乾燥・熱分解過程を予熱期間、恒率乾燥期間、減率乾燥・熱分解期間の 3 つの期間に分け、各期間の熱移動現象、乾燥による水分変化および熱分解反応による可燃分変化による重量変化を表す数学モデルを導いた。この場合、固形有機物の大きさや複雑な形状の取り扱いが問題となる。一般に固体の諸変化に対する固体自体の大きさの影響を把握する場合には、等方性の球として扱うと便利である。また、形状の影響は比表面積である程度表わすことができ、球の場合、比表面積は半径に反比例することから、ここでは球形の単一粒子を仮定して数学モデルを導いた。

(a) 予熱期間の数学モデル

(5.2) で述べたように含水率が限界含水率よりも高い含水物質の場合、予熱期間では水の蒸発はほとんど起こらず、単一粒子へ供給される熱のほとんどは物質の予熱に消費されと考えられる。したがって、この期間では、粒子層温度分布の変化のみが問題となる。そこで、温度分布変化を求めるために、以下に述べる仮定をおいて単一粒子内の熱移動を表わす数学モデルを導びいた。

- ① 半径 R の単一粒子が雰囲気温度 T_g (°C) の気流中に静止している。
- ② 予熱期間は加熱開始から表面温度が湿球温度 T_w に達して恒率期間が始まる t_1 (sec) までとし、供給熱が全て予熱に消費されとする。
- ③ 粒子表面では雰囲気や炉壁から対流あるいは輻射伝熱によって均一に熱が供給されるが、熱量は近似的に複合伝熱係数 h_p (一定) を導入して対流伝熱によって与えられる。
- ④ 粒子は熱等方性であり、熱は粒子内で全て熱伝導により半径方向にのみ伝えられ、温度分布を生じる。

単一粒子層内の熱移動を図 5.25 に示すような極座標系で考え、微分方程式を導入した。極座標系において $d\phi$, $d\theta$, dr により囲まれる微少体積における熱収支で考慮しなければならない熱は熱伝導による流入熱量 ΔQ_1 , 流出熱量 ΔQ_2 および蓄積熱量 ΔQ_3 である。これらは各々下式で表現できる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q_1 &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} r^2 d\phi d\theta \\ \Delta Q_2 &= -\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) dr \right) (r + dr)^2 d\phi d\theta \\ \Delta Q_3 &= (C_s \rho_s + w_0 \rho_s) \frac{\partial T}{\partial t} r^2 d\phi d\theta dr \end{aligned} \right\} \quad (5 \cdot 5)$$

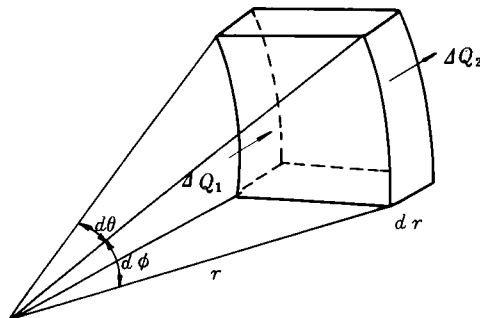


図 5.25 球座標系における熱収支

ここで dr^2 の微小項を無視すると、以上の熱収支から導入される熱移動の基礎微分方程式は次式のようになる。

$$(C_s \rho_s + w_0 \rho_w) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{2}{r} \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \quad (5 \cdot 6)$$

一方、初期条件 (I. C) および境界条件 (B. C) はまとめると次式のように表わされる。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{I. C.} & T = T_0 \quad (0 \leq r \leq R) \quad : \text{ at } t = 0 \\ \text{B. C.} & -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = h_p (T - T_g) \quad : \text{ at } r = R \\ & -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad : \text{ at } r = 0 \end{array} \right\} \quad (5 \cdot 7)$$

ここで、 R は粒子半径 (cm), T_0 は初期温度 ($^{\circ}\text{C}$), T_g は雰囲気温度 ($^{\circ}\text{C}$), w_0 は初期含水率 (g/g), ρ_s は乾物質みかけ密度 (g/cm³), C_s は乾物質比熱 (cal/g $\cdot^{\circ}\text{C}$), λ は熱伝導率 (cal/cm $\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{C}$) h_p は複合伝熱係数 (cal/cm² $\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{C}$), である。

熱伝導率 λ は物質固有のものであるが、その値はみかけ密度 (嵩密度)、含水状態および温度などの諸条件によって変化することが知られている。ここでは温度の影響は無視して、熱伝導率とみかけ密度および含水率との関係について検討する。

含水状態の固形有機物の状態は、微視的には、無水の固形有機物と水分が分かれて存在すると仮定すると、概略図 5.26 のように表わすことができる。

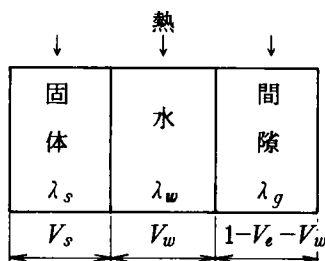


図 5.26 固形有機物の熱伝導モデル

このような状態の総括的な熱伝導度は近似的には各物質の熱伝導率の和として表わすことができ、浦辺は含水状態の下水汚泥の熱伝導率の測定によってこのことを確認している¹⁶⁾。したがって総括的な熱伝導率 λ は次式で表わすことができる。

$$\lambda = V_s \lambda_s + V_w \lambda_w + (1 - V_s - V_w) \lambda_g \quad (5 \cdot 8)$$

ここで V_s , V_w は固体、水の占める体積率, λ_s , λ_w , λ_g は固体、水および間隙を占めるガスの熱伝導率である。したがって固体のみかけ密度を ρ_s , 真密度を ρ_s , 含水率を w , 水の密度を 1

(g/cm³)とすると、(5.8)式は次式で表わすことができる。

$$\lambda = \frac{\rho_e}{\rho_s} \lambda_s + \rho_e w \lambda_w + \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_s} - \rho_e w\right) \lambda_g \quad (5 \cdot 9)$$

しかし、個体の熱伝導率 λ_s の値は、常に密度条件が真密度の場合に対して得られているとは限らず、その測定時の密度条件を ρ_{es} 、熱伝導率の測定値を λ_{es} とすると、(5.9)式に替えて λ は次式で求めることができる。

$$\lambda = \frac{\rho_e}{\rho_{es}} \lambda_{es} + \rho_e w \lambda_w + \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_{es}} - \rho_e w\right) \lambda_g \quad (5 \cdot 10)$$

上に述べてきた熱伝導率 λ に関する考察結果から予熱期間における含水率 w は初期含水率 w_0 と等しいので、(5.10)式の λ の値は次式で与えた。

$$\lambda = \frac{\rho_e}{\rho_{es}} \lambda_{es} + \rho_e w_0 \lambda_w + \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_{es}} - \rho_e w_0\right) \lambda_g \quad (5 \cdot 11)$$

単一粒子表面での伝熱条件については密度には対流伝熱と輻射伝熱を考慮する必要がある。この場合 $r=R$ における境界条件は次式のような非線形境界条件となる。

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_g) + \sigma(\epsilon_s(T + 273)^4 - \epsilon_g(T_g + 273)^4) \quad (5 \cdot 12)$$

対流伝熱項 輻射伝熱項

この問題については、重みつき残差法を境界条件に適用して解かれた例もあるが、複雑なため、本研究では③の仮定のように表面での伝熱はみかけ上全て対流伝熱によると仮定し、 $r=R$ における境界条件は複合伝熱係数 h_p を導入して(5.7)式のように表わした。

(5.6)式の微分方程式は(5.7)式の条件のもとでは解析的に解くことができ、その解は次式¹⁹⁾で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} T(r, t) &= T_g + \frac{2h(T_0 - T_g)}{r} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-k\alpha_n^2 t} \frac{R^2 \alpha_n^2 + (Rh - 1)^2}{\alpha_n^2 [R^2 \alpha_n^2 + Rh(Rh - 1)]} \\ &\quad \sin R\alpha_n \sin r\alpha_n \\ k &= \frac{\lambda}{(C_s \rho_s + w_0 \rho_e)} \\ h &= \frac{h_p}{\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (5 \cdot 13)$$

ただし、 $\pm \alpha_n$ ($n=1, 2, \dots$) は次式の解である。

$$R\alpha \cot(R\alpha) + Rh - 1 = 0$$

したがって、予熱期間では粒子層温度分布は(5.13)式で表わされ、表面温度 $T(R, t)$ が湿球温度 T_w に等しくなる t_1 (sec) 後に恒率乾燥期間に移行する。

(b) 恒率乾燥期間

含水率が限界含水率より高い含水物質の場合恒率乾燥期間では粒子表面温度は雰囲気条件における湿球温度 T_w に保たれ、供給熱量は全て表面における水分蒸発に消費される。したがって、含水率が限界含水率より高い物質の場合、この期間の粒子層温度分布は変化せず、予熱期間から恒率乾燥期間へ移行する時の温度分布 $T(r, t_1)$ がそのまま持続する。したがって、この期間では恒率乾燥に伴う重量変化だけが問題となる。しかし、この期間の水分蒸発量は多く水蒸気が気相へ持ち出す顕熱量も無視できないので、供給熱の一部は発生水蒸気の顕熱増加に消費されると仮定して、単一粒子の水分減少速度 r_c を次式で表わした。¹⁷⁾

$$r_c = -\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_s \frac{dw}{dt} = 4 \pi R^2 (h_p / C_p) \ln D \quad (5 \cdot 14)$$

$$D = \{C_p (T_g - T_w) + r_w\} / r_w$$

R は半径 (cm), T_g は雰囲気温度 ($^{\circ}\text{C}$), T_w は湿球温度 ($^{\circ}\text{C}$), w は含水率 (g/g), ρ_s は乾物質のみかけ密度 (g/cm³), h_p は複合伝熱係数 (cal/cm²·sec· $^{\circ}\text{C}$), C_p は水蒸気の定圧比熱 (cal/g· $^{\circ}\text{C}$), r_w は蒸発潜熱 (cal/g) であり次式で表わされる。

$$r_w = 595 - 0.55 T_w \quad (5 \cdot 15)$$

したがって、単一粒子の全重量 W (g) および乾基準平均含水率 w (g/g) の時間変化は次式で表わされる。

$$W(t) = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_s + w_0 \rho_s) - 4 \pi R^2 (h_p / C_p) \ln D (t - t_1) \quad (5 \cdot 16)$$

$$w(t) = w_0 - \frac{3 (h_p / C_p) \ln D (t - t_1)}{\rho_s R} \quad (5 \cdot 17)$$

平均含水率が限界含水率 w_c に達すると、次の減率乾燥・熱分解期間へ移行する。加熱開始からその時間までの経過時間 t_2 (sec) は次式で計算される。

$$t_2 = t_1 + \frac{(w_0 - w_c) \rho_s R}{3 (h_p / C_p) \ln D} \quad (5 \cdot 18)$$

また、恒率乾燥期間では粒子層で水分移動が起こり含水率分布が生じる。ここでは、5.2 で述べた含水固形有機物の乾燥過程の解析結果から、恒率乾燥期間から減率乾燥期間に移行するときに、表面はすでに乾燥していると仮定して図 5.27 および次式で示すような含水率分布 $w(r, t_2)$ を与えた。

$$w(r, t_2) = w_0 \quad : 0 \leq r \leq R_c \quad (5 \cdot 19)$$

$$w(r, t_2) = \frac{w_0}{R - R_c} (R - r) \quad : R_c < r \leq R \quad (5 \cdot 20)$$

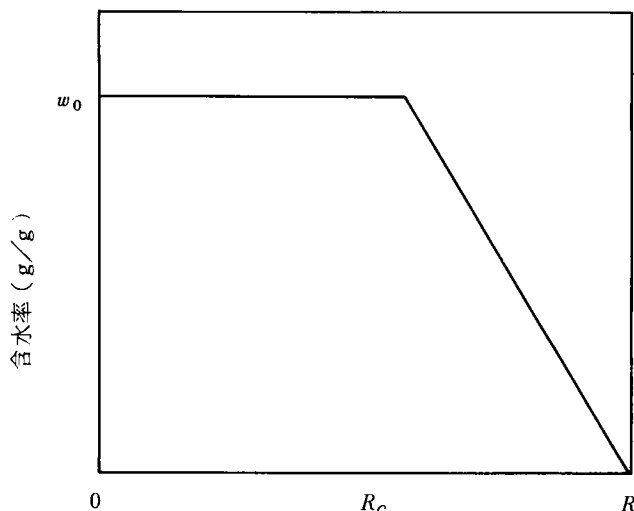


図 5.27 恒率乾燥終了時の含水率分布

また R_c はこのときの平均含水率が限界含水率 w_c に等しいことから、次式を満たす値である。

$$\frac{4}{3} \pi R_c^3 w_0 + 4 \pi \int_{R_c}^R \frac{w_0}{R - R_c} (R - r) r^2 dr = \frac{4}{3} \pi R^3 w_c \quad (5.21)$$

また、湿球温度 T_w ($^{\circ}\text{C}$) は、雰囲気温度を T_g ($^{\circ}\text{C}$)、水蒸気分圧 P (mmHg) として次式の佐藤²⁰⁾の式から計算した。

$$P = (14.1 (T_w + 273)^{0.105} - 24.3)^{0.52} - 0.507 (T - T_w) \quad (5.22)$$

(c) 減率乾燥・熱分解期間

初期含水率が限界含水率より高い物質では、恒率乾燥によって含水率が減界含水率以下にさがると、水の蒸発面が試料層内部に進行しながら乾燥する減率乾燥が起こり、表面から順次湿潤層から乾燥層へ変化する。乾燥層の温度は上昇し、熱分解開始温度以上になると熱分解反応が起こり、反応層を形成する。したがって、この期間においては粒子層の内部で乾燥が、その外側で熱分解反応が同時に起こり、試料への流入熱量は水分蒸発、試料の加熱および熱分解反応に消費される。したがって、この期間では粒子層温度分布の変化および乾燥、熱分解反応に伴う重量変化を把握する必要がある。このように、この期間の現象は非常に複雑であるが、水分の内部蒸発も一種の相変化と見ると、これらの現象を伴う総括反応速度の解析には、北川らが提案した体積反応モデル^{14) 15)}が適用できると考えられる。体積反応モデルは相変化および各種反応が粒子層内で連続的に起こり、それらの熱移動速度にのみ密接に関係する現象に適用できるもので、数学モデルとして相変化および反応を伴う固体内の熱移動に関する微分方程式を導入したものである。

そこで、ここでは体積反応モデルの概念を導入し、以下に述べる仮定をおいて単一粒子層内の熱

移動を表わす微分方程式を導いた。

- ① 減率乾燥・熱分解期間は恒率乾燥期間が終了する t_2 (sec) から乾燥・熱分解反応が終了するまでとする。
- ② 半径 R の単一粒子が雰囲気温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$) なる気流中に静止し、雰囲気から供給される熱量は近似的に複合伝熱係数 h_p (一定) を導入して対流伝熱によって与えられるとする。
- ③ 粒子は熱等方性であり、熱は熱伝導により半径方向にのみ伝えられる。
- ④ 比熱は粒子層での水分蒸発潜熱、融解熱を含めた総括比熱とする。
- ⑤ 粒子層での熱分解反応による熱吸収を考慮する。
- ⑥ 総括比熱、熱伝導率などの物性値は乾燥・熱分解の進行とともに変化する。
- ⑦ 粒子層で発生する水蒸気および熱分解揮発化する生成物の顕熱上昇に必要な熱量は無視する。
- ⑧ 乾燥、熱分解反応の進行に伴う試料の収縮はないものとする。

単一粒子層内の熱移動を予熱期間の場合と同様に図 5.28 に示すような極座標系で考え、微分方程式を導入した。極座標系において $d\phi$, $d\theta$, dr により囲まれる微小体積における熱収支で考慮しなければならない熱は熱伝導による流入熱量 ΔQ_1 , 流出熱量 ΔQ_2 , 水分の蒸発によって消費される潜熱量 ΔQ_3 , 融解によって消費される融解熱 (ある種のプラスチックのみ) ΔQ_4 , 熱分解反応熱 ΔQ_5 および蓄積熱量 ΔQ_6 である。

$$\begin{aligned}
 \Delta Q_1 &= -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} r^2 d\phi d\theta \\
 \Delta Q_2 &= -\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right) dr\right) (r+dr)^2 d\phi d\theta \\
 \Delta Q_3 &= r_w \rho_e \frac{\partial w}{\partial t} r^2 d\phi d\theta dr \\
 \Delta Q_4 &= -\Delta H_m \rho_e v \frac{\partial y}{\partial t} r^2 d\phi d\theta dr \\
 \Delta Q_5 &= -\Delta H_p \rho_e v \frac{\partial x}{\partial t} r^2 d\phi d\theta dr \\
 \Delta Q_6 &= (C_s \rho_e + w \rho_e) \frac{\partial T}{\partial t} r^2 d\phi d\theta dr
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

ここで、 dr^2 の微小項を無視すると、以上の熱収支から導入される熱移動の基礎微分方程式は次式のようになる。

$$\begin{aligned}
 (C_s \rho_e + w \rho_e) \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{2}{r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right) + r_w \rho_e \frac{\partial w}{\partial t} \\
 &\quad - \Delta H_m \rho_e v \frac{\partial y}{\partial t} - \Delta H_p \rho_e v \frac{\partial x}{\partial t}
 \end{aligned}
 \tag{5.24}$$

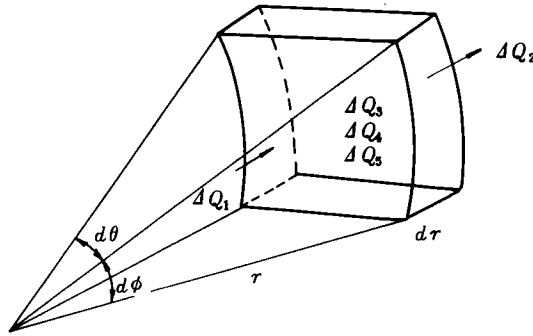


図 5.28 球座標系における熱収支

減率乾燥では 5.2 で示した実験結果から $90 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度領域層が蒸発面を形成すると考えられる。そこで、ここでは含水率が $90 \sim 100^\circ\text{C}$ の間で温度に比例して減少すると仮定して、局所含水率 w を次式で与えた。

$$w = \frac{(100 - T)w(r, t_2)}{10} \quad (90 \leq T \leq 100) \quad (5 \cdot 25)$$

したがって、減率乾燥速度は次式で表わすことができる。

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{w(r, t_2)}{10} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5 \cdot 26)$$

また、プラスチックで見られる融解による相変化が $T_1 \sim T_2$ ($^\circ\text{C}$) の温度領域で起こり、その変化率 y は温度上昇に比例すると仮定すると、変化率 y は次式で表わすことができる。

$$y = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} \quad (T_1 \leq T \leq T_2) \quad (5 \cdot 27)$$

したがって、融解速度 ($\frac{\partial y}{\partial t}$) は次式で表わすことができる。

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{1}{T_2 - T_1} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (5 \cdot 28)$$

また、熱伝導率 λ は(1)で述べたように (5.11) 式で表わすことができるが、含水率 w は (5.25) 式で示すように温度の関数となることから次式で表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{\rho_e}{\rho_{es}} \lambda_{es} + \rho_e w(r, t_2) \lambda_w + \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_{es}} - \rho_e w(r, t_2)\right) \lambda_g \quad (T \leq 90) \\ \lambda &= \frac{\rho_e}{\rho_{es}} \lambda_{es} + \rho_e \frac{(100 - T)w(r, t_2)}{10} \lambda_w \\ &\quad + \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_{es}} - \rho_e \frac{(100 - T)w(r, t_2)}{10}\right) \lambda_g \quad (90 < T \leq 100) \\ \lambda &= \frac{\rho_e}{\rho_{es}} \lambda_{es} + \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_{es}}\right) \lambda_g \quad (T > 100) \end{aligned} \right\} \quad (5 \cdot 29)$$

(5.25) ~ (5.29) 式を (5.24) 式に代入すること

$$\left. \begin{aligned}
 C\rho_e \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{2}{r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \Delta H_p \rho_e v \frac{\partial x}{\partial t} \\
 C &= C_s + w(r, t_2) \quad (T \leq T_w) \\
 C &= C_s + (100 - T)w(r, t_2)/10 + w(r, t_2)r_w/10 \quad (90 < T \leq 100) \\
 C &= C_s \quad (100 < T \leq T_1) \\
 C &= C_s + \frac{\Delta H_m}{T_2 - T_1} \quad (T_1 < T \leq T_2) \\
 C &= C_s \quad (T > T_2) \\
 \lambda &= (\rho_e/\rho_{es})\lambda_{es} + \rho_e w(r, t_2)\lambda_w + (1 - \rho_e/\rho_{es} - \rho_e w(r, t_2))\lambda_g \quad (T \leq 90) \\
 \lambda &= (\rho_e/\rho_{es})\lambda_{es} + \rho_e (100 - T)w(r, t_2)\lambda_w/10 \\
 &\quad + (1 - \rho_e/\rho_{es} - \rho_e (100 - T)w(r, t_2)/10)\lambda_g \quad (90 < T \leq 100) \\
 \lambda &= (\rho_e/\rho_{es})\lambda_{es} + (1 - \rho_e/\rho_{es})\lambda_g \quad (T > 100)
 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (5 \cdot 30) \\ (5 \cdot 30) \end{array}$$

また、熱分解反応速度 $\frac{\partial x}{\partial t}$ は次式で表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial x}{\partial t} &= k(1-x)^n \\
 k &= A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)
 \end{aligned} \right\} (5 \cdot 31)$$

初期条件 (I.C) は恒率乾燥期間終了時の温度分布 $T(r, t_2)$ であるが、この分布は (5.13) 式から計算される予熱期間終了時の温度分布 $T(r, t_1)$ と一致している。境界条件 (B.C) は予期間における粒子中心および粒子表面における条件と同じである。

$$\left. \begin{aligned}
 \text{I.C } T &= T(r, t_1) \quad : \text{ at } t = t_2 \\
 \text{B.C } -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} &= h_p(T - T_g) \quad : \text{ at } r = R \\
 -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \quad : \text{ at } r = 0
 \end{aligned} \right\} (5 \cdot 32)$$

以上の式で R は粒子半径 (cm), T_0 は初期温度 ($^{\circ}\text{C}$), T_g は雰囲気温度 ($^{\circ}\text{C}$), w は局所含水率 (g/g), ρ_e はみかけ密度 (g/cm³), v は揮発分率 (g/g), k は熱分解反応速度定数 (1/sec), A は頻度因子 (1/sec), ΔE は活性化エネルギー (cal/mol), C_s は固形有機物比熱 (cal/g $\cdot^{\circ}\text{C}$), λ_{es} は固形有機物熱伝導率 (cal/cm $\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{C}$), h_p は複合熱伝導係数 (cal/cm² $\cdot\text{sec}\cdot^{\circ}\text{C}$), r_w は蒸発潜熱 (cal/g), ΔH_m は融解熱 (cal/g), ΔH_p は熱分解反応熱 (cal/g) である。

(5.30) 式で示される熱移動に関する偏微分方程式の解析解を求めることは困難であり、数値計算によって近似解を求める必要がある。数値解法としては有限差分法 (FDM) や有限要素法 (FEM) などによって微分方程式を代数方程式に離散化する方法が一般的である。本研究では Taylor の級数展開によって離散化する方法に基づく有限差分法 (以下差分法) を用いて数値計算を行った。

ここで問題となるのは (5.30) 式が反応項を有し、また、比熱 C 、熱伝導率 λ などのパラメータが温度の関数となる非線形偏微分方程式であり、その陰的差分式は非線形代数方程式となるので解くことが困難となる。一般に用いられる非線形数値計算方法としては、くり返し計算法や Newton-Raphson 法等があるが、²¹⁾ これらの方法は収束の速度および評価等に関して問題がある。そこで、本研究では多くの研究によって非線形常微分方程式の数値解法に用いられて成功している予測子-修正子法を偏微分方程式の有限差分法に応用した Douglas と Jones らによって提案された手法を²²⁾ 用いて数値計算を行った。

予測子-修正子法は時間ステップ j と $j+1$ の間に $j+\frac{1}{2}$ という時間ステップを仮想し、予測子に相当する差分方程式によって $j+\frac{1}{2}$ での値を計算し、この予測結果を使用して修正子に相当する差分方程式によって $j+1$ の時間ステップの値を求める方法である。²²⁾ 以下に予測子と修正子の差分方程式を示す。

○ 予測子の差分方程式

球座標系における (5.30) 式で表わされる偏微分方程式を空間的には半径方向のきざみ幅を等しく Δr とし、中心および表面を含んだ 11 個の節点で離散化した。時間きざみ幅は Δt とし、時間ステップ j と $j+1$ の間に $j+\frac{1}{2}$ という時間ステップを仮想して、予測子に相当する差分方程式を導入した。この差分方程式は Remson らによって与えられた陰の有限差分似式を修正したもので³¹⁾ (5.30) 式に対しては次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{C(T_{i,j})\rho_s}{\Delta t} (T_{i,j+\frac{1}{2}} - T_{i,j}) &= -\frac{\lambda(T_{i,j})}{(\Delta r)^2} (T_{i+1,j+\frac{1}{2}} - 2T_{i,j+\frac{1}{2}} + T_{i-1,j+\frac{1}{2}}) \\ &\quad + \frac{\lambda(T_{i,j})}{i(\Delta r)^2} (T_{i+1,j} - T_{i-1,j}) \\ &\quad - \frac{2\Delta H_p \rho_s v}{\Delta t} (x_{i,j+\frac{1}{2}} - x_{i,j}) \end{aligned} \quad (5.33)$$

また、反応熱項の $(x_{i,j+\frac{1}{2}} - x_{i,j})$ の値は Crank と Nicolson によって示された反応が³²⁾ 1 次反応速度式の離散化手法を修正して次式から計算した。

$$\ln \frac{1 - x_{i,j+\frac{1}{2}}}{1 - x_{i,j}} = -\frac{\Delta t}{2} A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{i,j}}\right) \quad (5.34)$$

反応が2次反応の場合は同様の手法によって次式で計算した。

$$\frac{1}{1-x_{i,j+\frac{1}{2}}} - \frac{1}{1-x_{i,j}} = \frac{\Delta t}{2} A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{i,j}}\right) \quad (5 \cdot 35)$$

これらの式は (5.32) 式で与えられる初期条件および境界条件を入れることにより, $i (=1 \sim N)$ の全ての節点について次式で表わされる行列型の代数方程式に整理できる。

$$A'T_{j+\frac{1}{2}} = B'T_j + C' \quad (5 \cdot 36)$$

ここで, A' , B' , C' は行列式で表わされる。

○修正子の差分方程式

修正子に相当する差分方程式は Remson らによって与えられた Crank-Nicolson 近似を修正したもので (5.30) 式に対しては次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{C(T_{i,j+\frac{1}{2}})\rho_s}{\Delta t} (T_{i,j+1} - T_{i,j}) &= \frac{\lambda(T_{i,j+\frac{1}{2}})}{2(\Delta r)^2} (T_{i+1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i-1,j+1}) \\ &+ \frac{\lambda(T_{i,j+\frac{1}{2}})}{2(\Delta r)^2} (T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}) \\ &+ \frac{\lambda(T_{i,j+\frac{1}{2}})}{i(\Delta r)^2} (T_{i+1,j+\frac{1}{2}} - T_{i-1,j+\frac{1}{2}}) \\ &- \frac{\Delta H_p \rho_s v}{\Delta t} (x_{i,j+1} - x_{i,j}) \end{aligned}$$

また, 反応熱項の $(x_{i,j+1} - x_{i,j})$ の値は反応が1次反応の場合は次式で計算される。

$$\ln \frac{1-x_{i,j+1}}{1-x_{i,j}} = -A\Delta t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{i,j+\frac{1}{2}}}\right) \quad (5 \cdot 38)$$

反応が2次反応の場合は次式で計算される。

$$\frac{1}{1-x_{i,j+1}} - \frac{1}{1-x_{i,j}} = A\Delta t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_{i,j+\frac{1}{2}}}\right) \quad (5 \cdot 39)$$

これらの式は (5.32) 式で与えられる初期条件および境界条件を入れることにより, $i (=1 \sim N)$ の全ての節点について次式で表わされる行列型の代数方程式で整理できる。

$$AT_{j+1} = BT_j + CT_{j+\frac{1}{2}} + D \quad (5 \cdot 40)$$

ここで, A , B , C , D は行列式で表わされる。

温度分布の計算は以下に述べる手順に行った。

- ① 時間ステップ j の値 $T_{i,j}$ を予測子の差分方程式である (5.36) 式に代入して得られる連立一次方程式をクラウト法に用いて解き, 仮想時間ステップ $j + \frac{1}{2}$ における $T_{i,j+\frac{1}{2}}$

の値を求める。

- ② 温度の関数である物性値 C, λ, w, x の値を $T_{i, j+\frac{1}{2}}$ の値から求める。
- ③ 時間ステップ j の値 $T_{i, j}$ および $T_{i, j+\frac{1}{2}}$ を修正子の差分方程式である (5.40) 式に代入して得られる連立一次方程式をクラウト法を用いて解き、時間ステップ $j+1$ における $T_{i, j+1}$ の値を求める。

一方、固形有機物の重量減少量は、水の蒸発量と可燃分の熱分解量の合計量として表わされ、各量の単位時間ステップにおける減少量は次式で示される。

$$\text{水分蒸発量} = \int_{i=1}^{i=11} 4\pi r_i^2 \rho_s (w_{i, j} - w_{i, j+1}) dr \quad (5 \cdot 41)$$

$$\text{可燃分熱分解量} = \int_{i=1}^{i=11} 4\pi r_i^2 \rho_s v (x_{i, j+1} - x_{i, j}) dr \quad (5 \cdot 42)$$

上に述べた減率乾燥・熱分解期間に対応する数学モデルは、初期含水率が限界含水率 w_c よりも高い含水物質に適用される。一方、初期含水率が限界含水率よりも低い含水物質は、予熱後、恒率乾燥期間を経ずに、減率乾燥を開始するので、その場合には (5.19) ~ (5.20) 式の含水率分布として $w(r, 0) = w_0$ ($0 \leq r \leq R$) を与え、また、初期条件として次式を与えることによって本モデルを適用することができる。

$$T = T_0 \quad : \text{ at } t = 0 \quad (5 \cdot 43)$$

また、水を含まない乾物質では予熱後、直ちに熱分解を開始するので、その場合に対しては $w(r, 0) = 0$ とおき、(5.43) 式の初期条件を与えることによって本モデルを適用することができる。

(2) 計算条件と計算手順

(a) 計算条件

5.3.2 で示した数学モデルによって乾燥・熱分解過程のシミュレーションを行う場合には、固形有機物の粒子径、含水率や各種物性値を計算条件として与える必要がある。

このうち、粒子径 R 、乾物質のみかけ密度 ρ_s 、初期含水率 w_0 、雰囲気温度 T_g 、複合熱伝導係数 h_p は計算条件として任意に与えることができる。

一方、比熱 C_s 、固体の熱伝導度 λ_{ss} とそれを測定した時のみかけ密度 ρ_{ss} 、限界含水率 w_c 、揮発分 v 、熱分解反応の頻度因子 A 、活性化エネルギー ΔE 、融解熱 ΔH_m 、熱分解反応熱 ΔH_p は、各固形有機物固有の値である。 $C_s, \lambda_{ss}, \rho_{ss}$ は従来から行われている熱に関する物性値の研究²⁴⁾において得られた値を用いた。 $w_c, v, A, \Delta E, \Delta H_m, \Delta H_p$ は本論文の第3、第4章で述べた研究において得られた値を用いた。これらの値をまとめて表5.2に示す。また、水の熱伝導率 λ_w は 1.59×10^{-3} (cal/cm·sec·°C) とした。

表 5.2 固形有機物の物性値

	単 位	紙	厨 芥	下水汚泥	ポリエチレン
C	cal/g・°C	0.3	0.3	0.3	0.55
λ_{es}	10^{-3} cal/cm・sec・°C	0.5	0.5	1.2	0.8
ρ_{es}	g/cm ³	(1.0)	(1.0)	2.2	0.91
A	1/sec	1.33×10^6	36	48	1.76×10^{15}
ΔE	cal/mole	23400	12300	11300	59900
v	g/g	0.83	0.76	0.48	1.0
ΔH_m	cal/g	—	—	—	30
ΔH_p	cal/g	30	9	13	320
w_c	g/g	0.95	17.0	1.9	—

(b) 計算手順

数学モデルの計算手順は初期含水率の条件によって異なる。初期含水率が限界含水率よりも高い場合 ($w_0 > w_c$) には予熱期間 → 恒率乾燥期間 → 減率乾燥・熱分解期間の数学モデルによって逐次的に計算を行う。一方、乾物質を含む初期含水率が限界含水率以下の場合 ($w_0 \leq w_c$) には減率乾燥・熱分解期間の数学モデルによってのみ計算を行う。

計算手順の概要を図 5.29 に示す。

5.3.3 計算結果と考察

(1) 計算結果と実験結果の比較

5.3.2 で導いたモデル式の妥当性を検討するために、紙、下水汚泥およびポリエチレンの加熱実験における重量減少および温度変化の測定結果と、その時の実験条件を計算条件として与えて、モデル式を用いて計算した計算結果を比較検討した。

実験結果と計算結果を比較する場合、実験における複合伝導係数 h_p の値が未知であることが問題となる。ここでは以下に述べる方法で h_p の値を推定した。

加熱実験のように温度が一定の雰囲気球形の物質をさらした場合には、その温度変化は一般に (5.13) 式で表わすことができる。そこで、密度、比熱、熱伝導率等の物性値が既知である直径 18mm の鉄球を加熱実験と同じ方法で加熱し、その中心部の温度変化の測定値と (5.13) 式に種々の h_p の値を与えて計算した中心温度の計算値とを比較したときによく一致する h_p の値を実験時の h_p とした。その結果、600～800°C の温度条件における h_p は約 0.0018 cal/cm²・sec・°C であった。

紙および PE は球形に成型しにくいので、5.2.3 で示した石英製試料容器に試料を入れた加熱実験結果 (図 5.16, 図 5.23 参照) を比較対象としたが、含水状態の下水汚泥は球形に成型すること

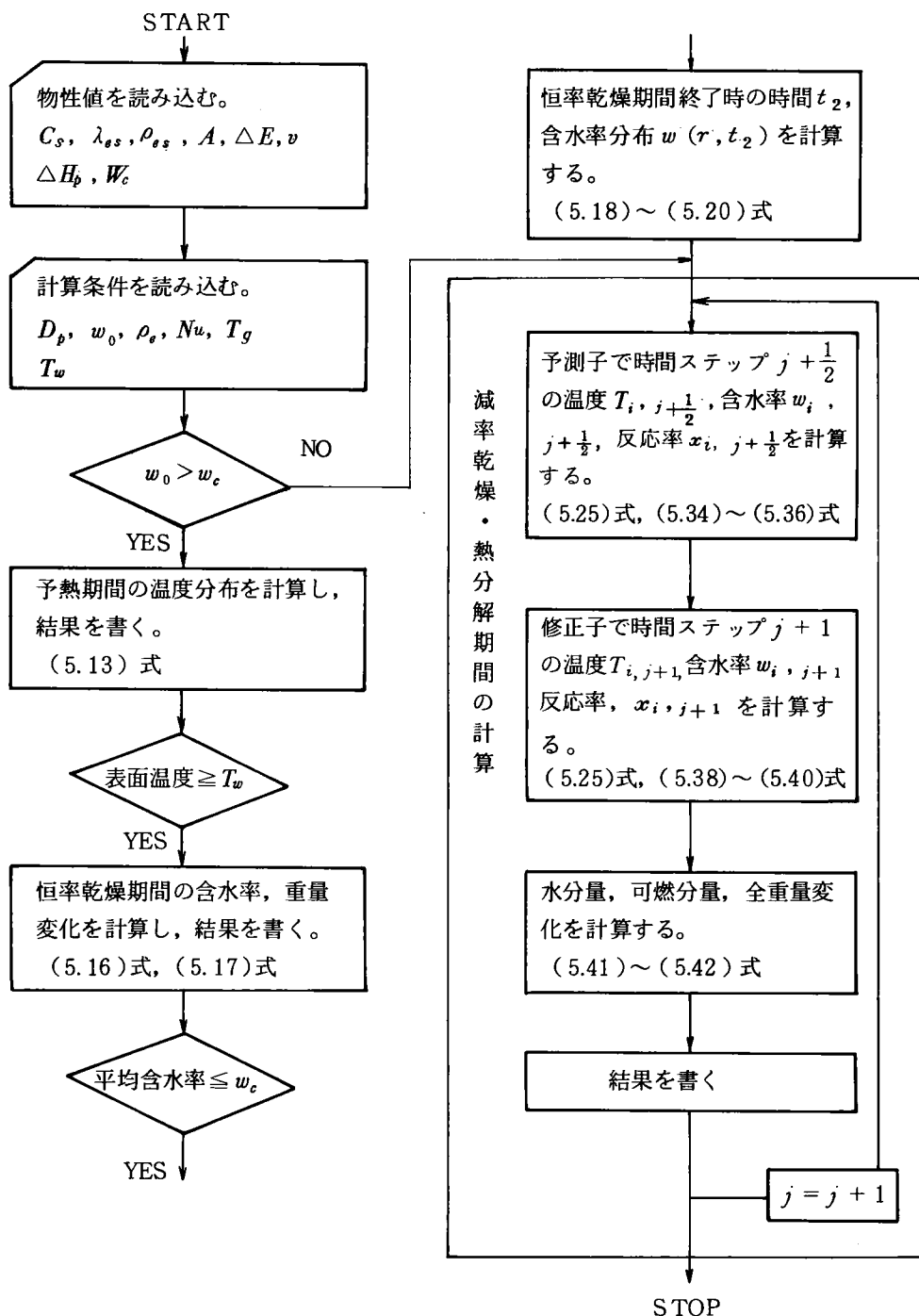


図 5.29 計算のフローシート

が可能なので、下水汚泥を直径14mmの球に成型して中心部に試料温度測定用の熱電対を直接挿入し、5.2.2で述べた方法と同じ方法で加熱実験を行い、その測定結果を比較対象とした。モデル式には実験条件や物性値を与えて計算を行ったが、球形でない紙、PEに対しては実験における試料体積と同体積の球を仮定して計算を行った。実験結果と計算結果の比較結果を図5.30～図5.33に示す。

図5.30～図5.31に示した紙の比較結果を見ると、中心温度の経時変化は実験結果の方が常に高くなっている。図5.32に示した球形の試料を用いた下水汚泥の比較結果を見ると、やはり中心温度の経時変化は実験結果の方が高くなっているが、全般的には紙の場合よりもよく一致している。この理由としては紙の場合は試料を石英製試料容器に入れて加熱した実験を行っているので、実際の表面における伝熱条件はモデル式のように球を仮定した場合とは異なること、中心部まで熱電対を差し込む石英管が挿入されているのでその管を熱が伝わること、モデル式では熱移動を熱伝導のみとしているが、実際には浦辺が指摘しているように試料層内で起こる複雑な水分移動に伴う熱移動も起こっていること、モデル式では体積一定としているが実際には乾燥・熱分解に伴って収縮することなどが挙げられる。一方、重量減少率の比較結果を見ると、いずれも実験値と計算値はよく一致している。

図5.33に示したPEの比較結果を見ると、中心温度の経時変化は実験結果の方が常に高く、重量減少率は実験結果の方が早く減少している。この違いは、PEも紙と同様に石英製試料容器を用いた実験結果と比較したことによると考えられる。また、PEの場合は紙や下水汚泥と比較すると熱分解に伴う体積変化が著しいために、体積不変と仮定したモデル式の計算結果は実際とは若干異なってくると考えられる。

このように、5.3.2で導いた乾燥・熱分解過程に関するモデル式は、実際には熱移動に与える影響が大きいと考えられる体積変化や水分移動に伴う熱移動現象を無視した熱伝導方程式であるために、モデル式によって固形有機物の乾燥・熱分解過程における温度変化を計算する場合には計算結果は実際の場合とは若干異なってくると考えられる。しかし、本研究の目的とする固形有機物の乾燥・熱分解に伴う重量減少率の変化や重量変化を基準とした総括的な乾燥・熱分解速度を定量的に把握する場合には、このモデル式で十分に満足できる程度の近似結果を得ることができると考えられる。

また、参考として図5.32に示した下水汚泥の乾燥・熱分解に対応する温度分布、含水率、熱分解反応率の経時変化に関する計算結果を図5.34に示す。この結果は、5.2で述べた固形有機物の乾燥・熱分解実験で観察された現象をよく表わしていると考えられる。

(2) 乾燥・熱分解速度のシミュレーションによる検討

5.3.2で提案した固形有機物の乾燥・熱分解過程に関するモデル式を用い、実際の熱分解プロセス炉で処理する場合に近い条件を想定してシミュレーションを行い、乾燥・熱分解速度に与える諸

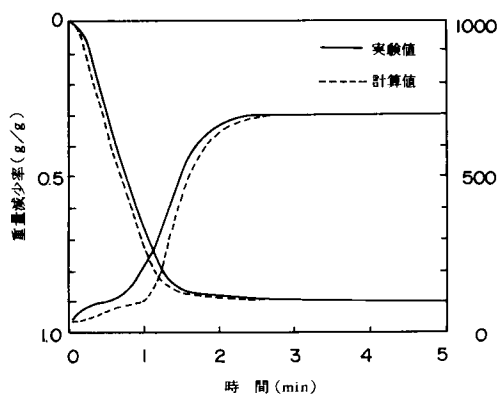


図 5.30 紙の重量減少・温度変化の
実験値と計算値
(0.4g, 水分 40%)

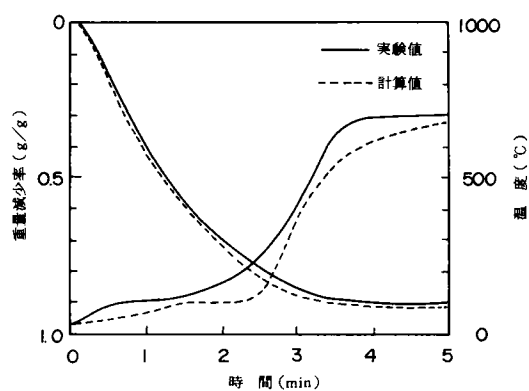


図 5.31 紙の重量減少・温度変化の
実験値と計算値
(1.5g, 水分: 40%)

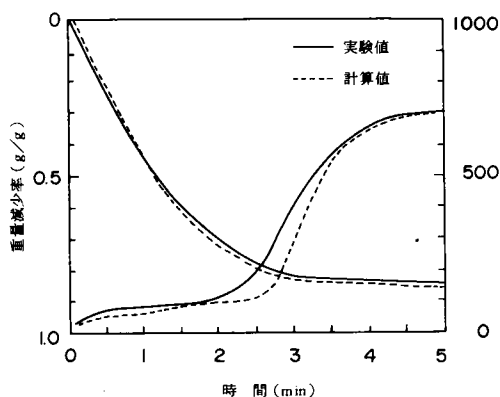


図 5.32 下水汚泥の重量減少・温度変化の
計算値と実測値
(1.8g, 水分: 75%)

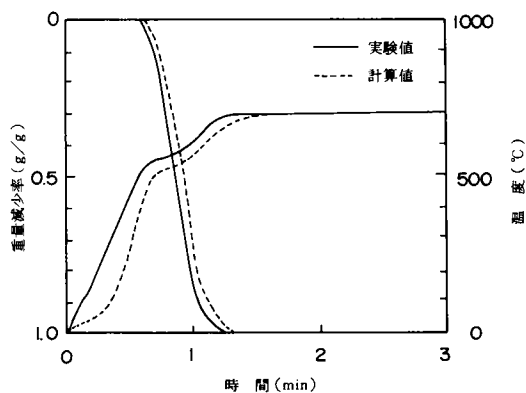


図 5.33 ポリエチレンの重量減少率・
温度変化の実験値と計算値
(0.4g)

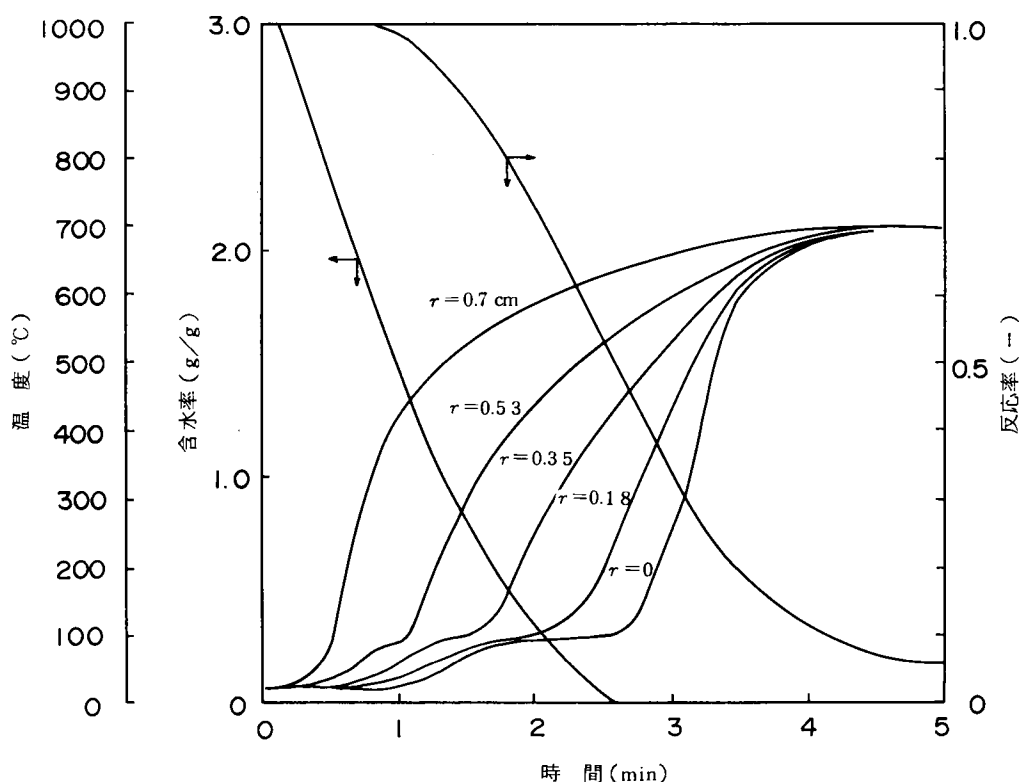


図 5.34 温度分布・含水率・反応率の経時変化
(1.8g, 水分 75%)

条件の影響度を検討した。

(a) シミュレーション条件

モデル式でシミュレーションを行う場合に特に問題となるのは、球形の単一粒子を仮定した固形有機物の粒径と表面における熱伝導係数 h_p である。前述したように、都市廃棄物を構成する固形有機物は種々の大きさや形状を有している。大きさについては資源利用のためのごみ分別装置の開発に関する研究において測定された都市ごみ組成別の粒度分布が参考となる。測定結果を表 5.3 に示す。この結果を見ると、紙やプラスチックは 5～30cm 程度の大きな粒径を有しているが、これらの形状は厚みが薄い平板状をしているので、この粒径をそのまま本モデルにおける粒子径とすることには無理がある。平板状の固体中における熱伝導について考えると厚み方向の熱伝導が卓越すると考えられるので、板状のものを球と仮定した場合には、厚みに近い値を粒径として採用する方が妥当であると考えられる。しかし、これらの物質の厚みに関するデータはないので、一般の都市ごみにおける状態を観察することにより、ここでは粒径として 1～10 cm の値を与えた。厨芥類は 1～8 cm 程度の粒径を有しているが、厨芥の形状は球に近いと考えられるので、ここでは粒径として 1～10 cm の値を与えた。

また、下水汚泥脱水ケーキはやはり平板状をしているが、その厚みは1~2 cm程度であるので、処理時に団子状に固まる場合や造粒した場合も考えて粒径として1~5 cmの値を与えた。

表 5.3 都市ごみ各組成別粒径分布³⁰⁾

組成	(単位 %)									合 計
	1cm以下	1~2.5cm	2.5~5cm	5~8cm	8~15cm	15~30cm	30~50cm	50~70cm	70cm以上	
1 軟質プラスチック (フィルム)	0.34	1.63	11.63	29.05	25.04	7.28	19.46	5.16	0.40	100.00
2 硬質プラスチック	0.14	3.43	8.26	13.94	23.37	6.05	44.82	0.00	0.00	100.00
3 スチロール系樹脂	0.23	0.58	8.09	14.24	65.15	7.86	3.81	0.00	0.00	100.00
4 ボール紙	0.00	0.18	1.71	6.15	24.92	44.19	22.84	0.00	0.00	100.00
5 新聞紙・雑誌	0.00	0.60	4.70	11.69	23.12	58.64	1.24	0.00	0.00	100.00
6 ラミネート紙	0.00	0.00	2.61	25.37	72.02	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
7 紙(4~6以外)	0.49	3.39	22.17	23.29	23.38	19.42	7.87	0.00	0.00	100.00
8 樹 芥	5.01	36.81	29.09	18.93	10.15	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
9 木、竹	4.06	11.15	10.41	19.04	41.72	6.72	6.90	0.00	0.00	100.00
10 鉄	0.07	6.02	4.43	36.53	41.48	11.47	0.00	0.00	0.00	100.00
11 非鉄金属	0.00	19.82	80.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
12 電 池	0.00	6.67	0.00	93.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
13 電 球	0.47	9.81	21.59	53.74	14.39	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
14 土砂、ガレキ	12.16	13.77	5.09	68.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
15 ガラス	0.38	4.47	9.90	21.63	63.62	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
16 陶磁器くず	0.36	3.56	28.07	44.29	23.72	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
17 くつ、かばん	0.00	0.00	0.16	10.52	66.38	9.17	13.77	0.00	0.00	100.00
18 皮 服	0.00	0.00	0.20	19.19	39.02	41.59	0.00	0.00	0.00	100.00
19 繊維くず	0.35	1.08	3.73	23.03	24.57	47.23	0.00	0.00	0.00	100.00
20 被覆線	0.00	0.33	1.20	2.29	0.44	0.00	95.76	0.00	0.00	100.00
21 ゴ ム	0.36	1.66	4.06	2.39	0.00	91.52	0.00	0.00	0.00	100.00
22 その他	11.45	31.59	17.36	23.09	5.18	11.32	0.00	0.00	0.00	100.00
合 計	2.44	16.04	17.46	20.33	23.75	12.68	6.90	0.37	0.03	100.00

次に、表面における熱伝導条件について考えて見る。固体粒子が相対的に運動する高温の流体にさらされているとき固体表面積を A (cm²)、流体と固体表面における熱移動コンダクタンスである熱伝導係数を h_p (cal/cm²・sec・°C)、流体と固体表面間の温度差を ΔT (°C) とすると、固体表面における伝熱速度 ΔQ (cal/sec) は一般には次式で表わすことができる。

$$\Delta Q = Ah_p \Delta T \quad (5 \cdot 44)$$

熱伝導係数 h_p は流れの状態によって異なるが、Rangらは径が D_p である1個の球が流体に対して相対速度 u をもっている場合には流体と球表面間の伝熱係数 h_p は次式で表わすことができると報告している。²⁶⁾

$$Nu = \frac{h_p D_p}{k_f} = 2.0 + 0.6 Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D_p u}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5 \cdot 45)$$

ここで k_f は流体熱伝導率、 μ は流体粘度、 Pr はプラントル数である。また、ヌセルト数 Nu は熱伝導に関する無次元数である。

しかし、都市廃棄物を実際に熱分解プロセス処理する場合には熱分解炉における固形有機物の状

態は、上に述べたような理想的な状態ではなく、また、表面における伝熱条件はプロセス炉の特性によって異なってくる。

例えば、代表的な熱分解炉である移動層炉における伝熱は固体粒子の間隙を流れる気体からの対流伝熱が主であるが、伝熱条件が移動層炉に似ている固定層炉における流体と固体間における伝熱速度の研究では、吹き抜けや流れ方向の混合拡散などの影響によってヌセルト数が2より小さい値になることもあり、伝導係数 h_p の値が低くなることが報告されている。²⁶⁾しかし、一方では粒子と粒子の接触による伝熱、粒子表面間における輻射伝熱などの影響によって流体熱伝導率 k_f が見かけ上大きくなり、 h_p の値が大きくなることも報告されている。²⁷⁾したがって、移動層炉におけるヌセルト数は2～10程度であると考えられる。

一方、もう一つの代表的な熱分解炉である流動層炉では、高温のガスと高温に保たれた砂が厳しく流動しているため、層内における固体粒子表面における伝熱は流体および砂からの対流伝熱および輻射伝熱と考えられ、移動層炉の場合と比較すると、伝熱速度は非常に速いものと考えられている。固体粒子表面における伝熱速度に関する研究は、伝熱が対流伝熱だけでないこと、温度測定のむずかしさなどから研究例は少ないが、白井らは流動層中に鉄球やガラス球などをつるして温度変化を測定する実験結果から、ヌセルト数 Nu は次式で表わすことができると報告している。²⁸⁾

$$Nu = \frac{h_p D_p}{k_f} = 2.0 + 0.34 Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D_p u}{\mu} \right)^{\frac{5}{8}} \left(1 + \frac{43}{u_{mf}^{\frac{5}{4}}} \right) \quad (5 \cdot 46)$$

ここで u_{mf} は流動層炉の流動化開始速度である。この式から流動層炉におけるヌセルト数 Nu は20～50程度であると考えられる。

このように、実際の熱分解プロセス炉における固体表面における伝導係数 h_p は炉内における固体と高温気体および流動砂との接触状態や、気体の流れ状態によって大きく異なり、その概略値を把握できるにすぎない。そこで、ここでは熱伝導係数 h_p をヌセルト数 Nu で代表させ、ヌセルト数 Nu を2～50の範囲で変化させてシミュレーションを行った。また、ヌセルト数から h_p を計算する時に必要となる流体の熱伝導率 k_f の値は、流体の組成によって異なるが、熱分解生成ガスの主成分であるCO、CO₂などの k_f 値はN₂のものに近いので、ここではN₂の熱伝導率である $1.17 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の値を与えた。

5.2.3で述べたように、固形有機物の含水率と嵩密度は、乾燥・熱分解速度に影響を与える重要な因子である。そこで、各固形有機物が廃棄物として熱分解プロセスで処理される段階におけるこれらの条件を想定してシミュレーションを行った。各固形有機物の水分は2.2で示したような値であるが、嵩密度については現在のところ十分に把握されていない。そこで、都市ごみを構成する固形有機物の嵩密度については表5.4に示す東京都清掃研究所の調査結果などを参考とし、下水汚²⁹⁾

泥の嵩密度については5.2.3で述べた実験に使用した下水汚泥の嵩密度や浦辺の行った調査結果¹⁶⁾を参考としてモデル式における乾基準の嵩密度 ρ_s を与えた。

以上に述べたシミュレーションにおける粒径 D_p ，含水率 w_0 ，嵩密度 ρ_s ，ヌセルト数 Nu をまとめて表5.5に示す。

表 5.4 都市ごみの嵩密度

単位：g/cm³

	乾基準嵩密度	湿基準嵩密度
紙	0.05	0.07
厨 芥	0.18	0.42
プラスチック	0.04	0.06

表 5.5 シミュレーション条件

	D_p (cm)	w_0 (g/g)	ρ_s (g/cm ³)	Nu
紙	1～10	0.67	0.05	2～50
厨 芥	1～10	0.75	0.20	2～50
下水汚泥	1～5	1.5	0.25	2～50
プラスチック	1～5	0.0	0.05	2～50

(b) シミュレーション結果と考察

乾基準の嵩密度が0.05g/cm³，水分40%，粒径1, 5, 10 cmの紙を雰囲気温度700℃， $Nu=5$ の条件で加熱した場合を想定したときの乾燥・熱分解に伴う重量減少率の経時変化を図5.35に示す。ここで乾燥・熱分解反応に伴う重量減少率 x を次式で定義した。

$$\text{重量減少率 } x = \frac{\text{加熱後 } t \text{ (min) における重量減少量 (g)}}{\text{全重量減少量 (g)}} \quad (5 \cdot 47)$$

この結果を見ると乾燥・熱分解速度に与える温度の影響は非常に大きく，重量減少がほぼ終了する時間（乾燥・熱分解所要時間）は粒径が1cmで約1分，5cmで約25分，10cmで約100分となっている。また，同じ重量減少率を得るまでに要する時間はほぼ直径の2乗に比例しているので，粒径を D_p (cm)，実時間を t (min)，初期嵩密度を ρ_s (g/cm³)，初期比熱を C_0 (cal/g・℃)，初期熱伝導度を λ_0 (cal/cm・min・℃) として無次元時間 τ を次式で定義して，重量減少率 x と t との関係をプロットした。

$$\tau = \frac{\lambda_0 t}{\rho_s C_0 D_p^2} \quad (5 \cdot 48)$$

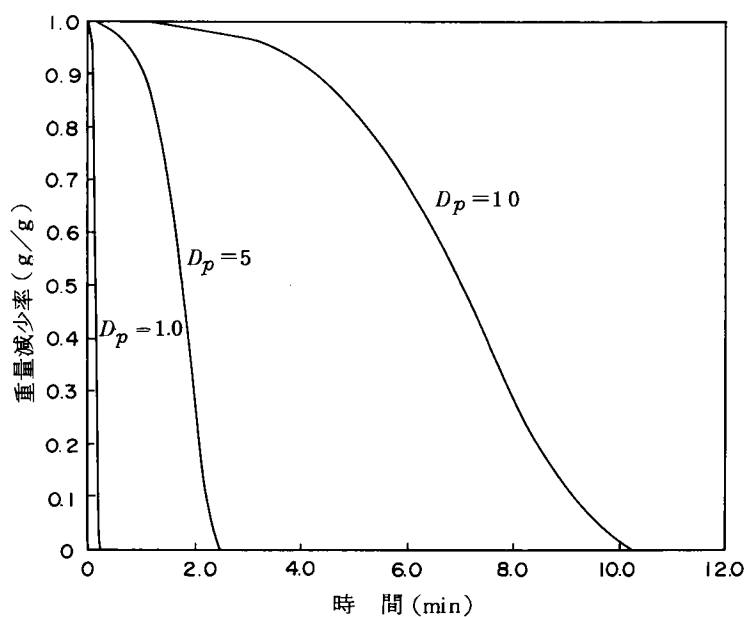


図 5.35 紙の重量減少率経時変化
(温度: 700°C, 密度: 0.05 g/cm³, 水分: 40%, $Nu = 5$)

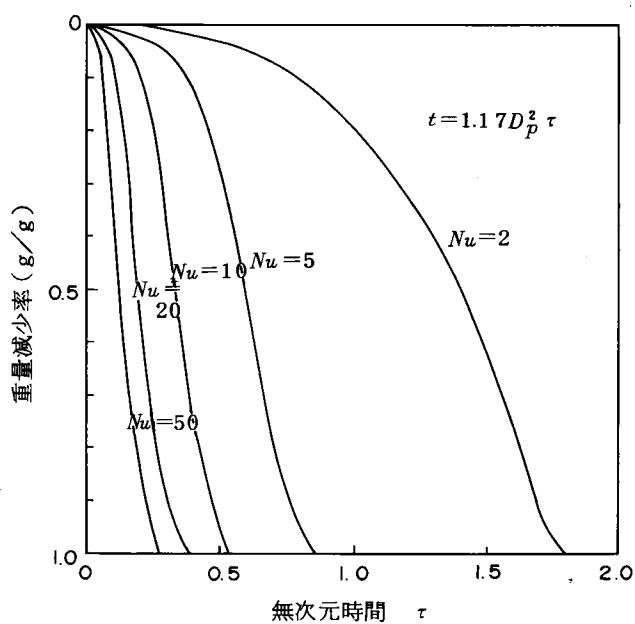


図 5.36 紙の重量減少率変化
(温度: 700°C, 密度: 0.05 g/cm³, 水分: 40%)

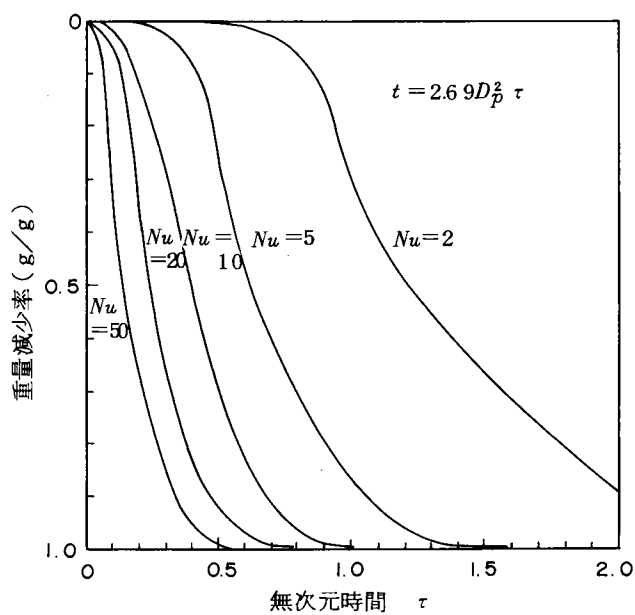


図 5.37 厨芥の重量減少率変化
(温度: 700°C , 密度: $0.2\text{g}/\text{cm}^3$, 水分: 75%)

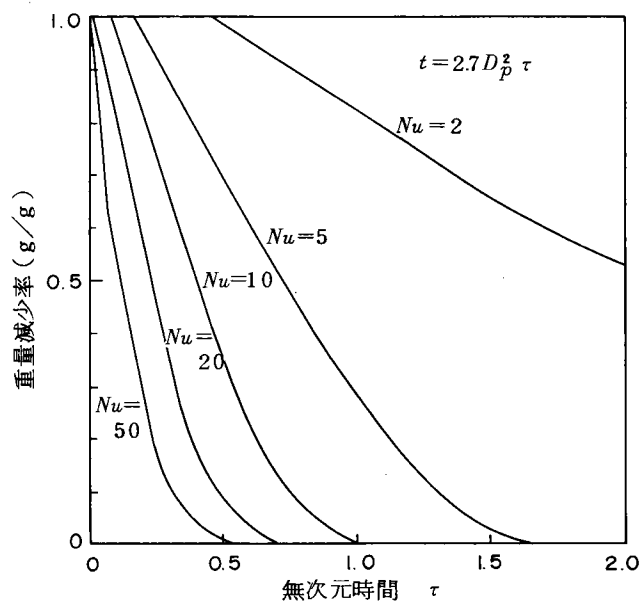


図 3.38 下水汚泥の重量減少率変化
(温度: 700°C , 容度: $0.25\text{g}/\text{cm}^3$, 水分 75%)

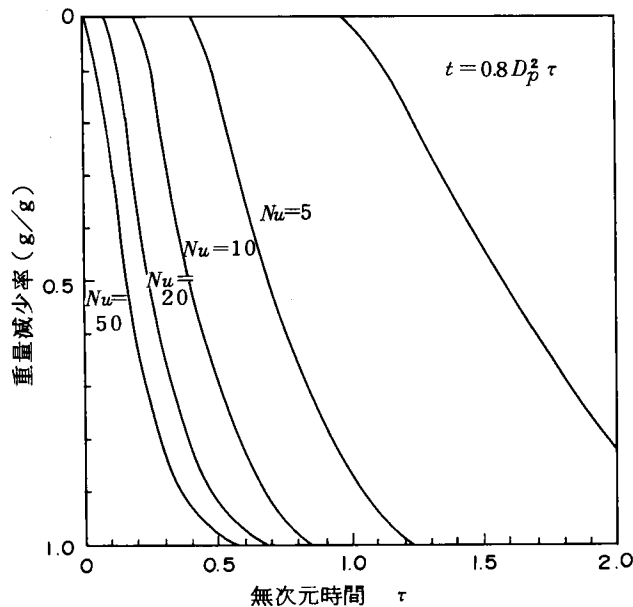


図 5.39 ポリエチレンの重量減少率変化
(温度: 700℃, 密度 0.05 g/cm³ 水分: 0%)

紙について $Nu = 2, 5, 10, 50$ と変化させたときの重量減少率 x と無次元時間 τ との関係を図 5.36 に示す。この結果、粒径が異なっても x と τ との関係を表わす曲線はほぼ同じ曲線上に乗ることが判明した。また、同図には実時間 t (min) と無次元時間 τ および粒径 D_p との関係も示した。そこで、紙と同様に厨芥、下水汚泥、PE についても各ヌセルト数に対する重量減少率 x と無次元時間 τ との関係を求め、それぞれの結果を図 5.37 ～図 5.39 に示した。これらの結果は各固形有機物の乾燥・熱分解に伴う重量減少率の変化や重量減少速度に対する粒径と固体表面における伝熱条件の影響度を同時に表わしたものである。

ここで、固形有機物の平均乾燥・熱分解速度 \bar{k} (1/sec) を乾燥・熱分解に要する時間 (可燃分の 99% が熱分解揮発化するのに要する時間) を t_∞ として次式で定義した。

$$\bar{k} = \frac{1}{t_\infty} \quad (5 \cdot 49)$$

図 5.36 ～図 5.39 の結果から、平均乾燥・熱分解速度は、粒径 D_p の 2 乗に反比例し、ヌセルト数 Nu の 0.5 乗に比例することがわかる。

次に、雰囲気温度、高密度および水分が乾燥熱分解速度に与える影響度を検討するために、紙についてこれらの条件を変えて計算を行った。

乾燥・熱分解速度に与える雰囲気温度 T_g の影響を検討するために、高密度 0.05 g/cm³、水分

40%, 粒径5 cm の紙をヌセルト数 $Nu = 10, 600, 700, 800^\circ\text{C}$ の温度条件で乾燥・熱分解した場合を想定して計算を行った。各温度条件における重量減少率の経時変化を図 5.40 に示す。この結果、平均乾燥・熱分解速度はほぼ雰囲気温度の 1.1 乗に比例することがわかった。

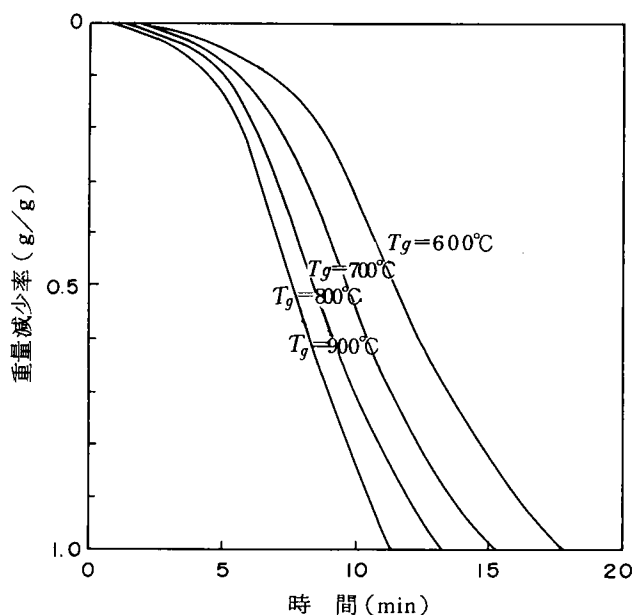


図 5.40 重量減少率の経時変化（雰囲気温度の影響）

（紙，密度：0.05 g/cm³，水分：40%，粒径：5 cm）

乾燥・熱分解速度に与える嵩密度 ρ_e の影響を検討するために、紙について嵩密度 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 g/cm³，水分 40%，粒径 5 cm，ヌセルト数 $Nu = 10, 700^\circ\text{C}$ の条件を与えて計算を行った。嵩密度条件に対する重量減少率の経時変化を図 5.41 に示す。この結果、平均乾燥・熱分解速度は嵩密度のほぼ 0.4 乗に反比例することがわかった。

乾燥・熱分解速度に与える初期含水率 w_0 の影響を検討するために嵩密度 0.05 g/cm³，水分 0, 20, 40, 60%，粒径 5 cm，ヌセルト $Nu = 10, 700^\circ\text{C}$ の温度条件に対する重量減少率の経時変化を図 5.42 に示す。この結果、平均乾燥・熱分解速度は初期含水率 w_0 の 0.7 乗に反比例することがわかった。

これらの結果から紙に関する平均乾燥・熱分解速度 \bar{k} (1/min) と諸条件との関係は次式で表わすことができる。

$$\bar{k} = 8.9 \times 10^{-5} \rho_e^{-0.4} w_0^{-0.7} D_p^{-2} Nu^{0.5} T_g^{1.1} \quad (5.50)$$

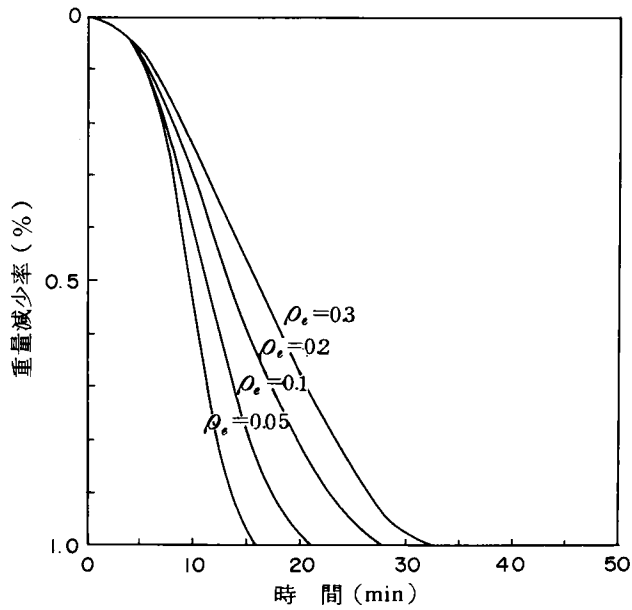


図 5.41 重量減少率の経時変化（高密度の影響）
（紙，温度：700℃，水分：40%，粒径：5 μ m， Nu ：10）

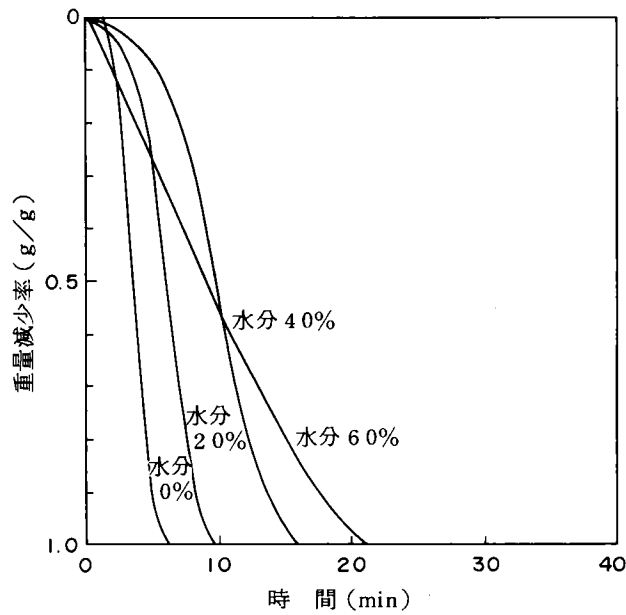


図 5.42 重量減少率の経時変化（水分の影響）
（紙，温度：700℃，高密度：0.05 g/cm³，粒径：5 μ m， Nu ：10）

また、都市ごみの多くは紙で占められているので、都市ごみの乾燥・熱分解速度に与える諸条件の影響度は、上式を用いることによってある程度把握できると考えられる。また第2章で述べたように、固形有機物の燃焼過程の多くは、熱分解過程において生成した可燃ガスの炎燃焼過程であるので、この式によって焼却プロセスにおける乾燥・燃焼速度もある程度推定できると考えられる。

次に、各固形有機物を熱分解プロセスで処理する場合にプロセス炉に必要な滞留時間について検討した。上に示した一連の結果から、平均的な都市廃棄物としての性状を持った各固形有機物の乾燥・熱分解に要する時間（乾燥・熱分解所要時間）を各粒径やヌセルト数を変えて計算した結果を表5.6～表5.9に示す。

移動層炉では前述したように吹き抜けなどの現象が起こるのでヌセルト数は2～10程度であり、また、充填された廃棄物は互いに付着するために粒径を大きく想定する必要がある。そこで、粒径を5～10 cm程度と想定すると乾燥・熱分解に要する時間は、紙、プラスチックで0.5～1時間、水分が多い厨芥および下水汚泥で2～6時間程度であると推定される。

一方、流動層炉では、廃棄物への熱供給速度が速いので、ヌセルト数は20～50の高い値となる。また、廃棄物も炉内でよく分散されるので、粒径として各固形有機物の厚みや粒径程度の大きさを想定すればよい。その結果、厚みが1～2 cm程度の紙やプラスチックが乾燥・熱分解に要する時間は1～2分程度であり、粒径が3～5 cm程度の厨芥では30～45分程度、厚みが1～2 cm程度の下水汚泥では5分程度であると推定される。

また、表5.7と表5.8に示した結果を比較すると、下水汚泥の乾燥・熱分解に要する時間は厨芥のものとはよく一致しており、下水汚泥を都市ごみと合わせて熱分解処理することは十分に可能であると考えられる。

表 5.6 紙の乾燥・熱分解所要時間

(温度：700℃，密度：0.05 g/cm³，水分：40%)

単位：min

粒径(cm) \ Nu	2	5	10	20	50
1	2.0	1.0	0.7	0.5	0.3
2	8.3	4.0	2.7	2.0	1.3
5	52	25	15	13	8
10	208	100	62	50	33

表 5.7 厨芥の乾燥・熱分解所要時間

(温度：700℃，密度：0.2g/cm³ 水分 75%)

単位：min

粒径 (cm) \ Nu	2	5	10	20	50
1	6.4	3.6	2.5	1.8	1.5
2	25.6	14.5	9.6	7.5	6.0
5	160	91	61	47	37
10	640	364	245	188	148

表 5.8 下水汚泥の乾燥・熱分解所要時間

(温度：700℃，密度：0.25g/cm³ 水分：75%)

単位：min

粒径 (cm) \ Nu	2	5	10	20	50
1	10.0	4.8	2.6	2.0	1.5
2	40	19	11	8	6
5	250	118	69	50	38

表 5.9 ポリエチレンの乾燥・熱分解所要時間

(温度：700℃，密度：0.05g/cm³ 水分：0%)

単位：min

粒径 (cm) \ Nu	2	5	10	20	50
0.5	0.48	0.24	0.17	0.13	0.11
1	2.0	1.0	0.7	0.5	0.4
2	7.8	4.0	2.7	2.1	1.7
5	49	25	17	13	11

一方、種々の大きさや形状を持った都市ごみを構成する固形物質を均質化し、都市ごみの分別および熱分解プロセスや焼却プロセスにおける処理効率を向上させることを目的として、前端プロセスに破碎機を使用する場合がある。一般に都市ごみは破碎機にかけられることによって粒径が2.5 cm程度まで破碎される。また、水分も破碎過程で絞り出されたり摩擦熱によって蒸発することによって若干減少するので、破碎された固形有機物の乾燥・熱分解速度は速くなると考えられる。これらの破碎の効果は、上に述べた各固形有機物の乾燥・熱分解速度や必要滞留時間の検討結果から、特に厚い紙や厨芥に有効であると考えられる。また、現在のところ、都市ごみを流動層炉で処理する

場合には、破碎処理することが一般的になっているが、前述したように都市ごみを構成する固形有機物の多くは流動層で極めて単時間に減量化することができると考えられるため、電力を多量に消費する破碎操作の必要性については、さらに検討する余地があると思われる。

5.4 要 約

本章では、熱分解プロセスの設計および操作条件を検討する場合に重要となる固形有機物の乾燥・熱分解速度について解析した。

5.2では、代表的な固形有機物の乾燥・熱分解過程および速度について実験的に検討し、以下に述べる知見を得た。

紙、厨芥および下水汚泥の乾燥実験を行い、乾燥に伴う重量変化からこれらの物質の乾燥特性を把握した。その結果、限界含水率は、紙では0.95、厨芥では17、下水汚泥では1.9であることが判明した。

高温湿度雰囲気における固形有機物の乾燥・熱分解実験を行い、その実験結果および従来の研究結果から、大きさを有した物質の乾燥・熱分解過程における現象について検討した。その結果、乾燥物質の熱分解過程は、熱分解を開始するまでの予熱期間、表面から内部に熱分解反応層が進行する熱分解期間に分けられることがわかった（図5.18参照）。含水率が限界含水率以上の物質の乾燥・熱分解過程は、予熱期間、乾燥速度が一定の恒率乾燥期間、表面では熱分解反応が内部では乾燥が起り、水分蒸発層および熱分解反応層が内部へ進行していく減率乾燥・熱分解期間に分けられることがわかった（図5.19参照）。またプラスチックの熱分解過程は、予熱期間、プラスチックが融解する融解時間、融解したプラスチックが表面から熱分解揮発化する熱分解期間に分けられることがわかった（図5.20参照）。また、ある大きさを有した固形有機物の総括的な乾燥・熱分解速度には、雰囲気温度、大きさ、嵩密度、水分が特に大きな影響を与えることがわかった。

5.3では、5.2で行った考察結果から固形有機物の乾燥・熱分解過程に関する数学モデルを導き、モデル式を用いたシミュレーションを行うことによって乾燥・熱分解速度について理論的に検討した。

廃棄物として処理される段階における固形有機物の形状は複雑であるが、ここでは考察を容易にするために球形の単一粒子を仮定して数学モデルを導いた。また、乾燥・熱分解過程は、乾燥および熱分解反応を伴う複雑な熱と物質の同時移動現象であるが、総括的な乾燥・熱分解速度には熱移動速度が特に大きな影響を与えることから、モデル式は予熱期間、恒率乾燥期間、減率乾燥・熱分解期間における熱伝導に関する微分方程式とした。減率乾燥・熱分解期間の微分方程式は非線形微分方程式なので、ここでは安定な数値解を得るために Douglas と Jones が提案した予測子-修正子法を用いた数値計算を行った。

熱分解実験結果とモデル式による計算結果を比較することにより提案したモデル式の妥当性について検討した。その結果、温度変化の実験値と計算値は若干異なっているが、重量変化の実験値と計算値はよく一致していることがわかった。この違いは、モデル式が水分の移動に伴う熱移動および乾燥・熱分解に伴う体積収縮を無視して導いたものであることによると考えられる。

各固形有機物を実際の熱分解炉で乾燥・熱分解する場合を想定してモデル式を用いたシミュレーションを行い、乾燥・熱分解速度に影響を与える諸因子の影響度について定量的に検討した。その結果、特に粒径 D_p の影響が大きい、重量減少率と無次元時間 $\tau (= \frac{\lambda_0 t}{\rho_s C_0 D_p})$ の関係は、ほぼ一定の関係にあることがわかった。また、乾燥・熱分解速度に与える表面における熱伝導速度を代表するヌセルト数 N_u 、雰囲気温度 T_g 、嵩密度 ρ_s 、初期含水率 w_0 の影響度について検討し、紙については (5.48) 式に示す結果を得た。

実際の熱分解炉で、各固形有機物の反応を十分に進行させるのに必要な時間（必要滞留時間）について検討した。その結果、紙やプラスチックでは、移動層炉では 0.5～1 時間程度、流動層炉では 1～2 分程度で十分に反応が進行すると推察される。一方、水分が多く、形状が球に近い厨芥は移動層炉では 2～6 時間、流動層でも 30～45 分程度の時間を要すると推察される。また、下水汚泥の乾燥・熱分解速度は厨芥のものと同程度であり、乾燥・熱分解速度の面から見ても、都市ごみと下水汚泥の合同処理は可能であると考えられる。

このように、本研究で提案した乾燥・熱分解過程に関する数学モデルは、固形有機物の種類、性状、加熱条件に対応した乾燥・熱分解に伴う重量減少、温度変化および総合的な乾燥・熱分解速度および必要滞留時間を推算するには有効なモデルであると考えられる。しかし、熱分解炉の最適な設計条件および操作条件を検討するためには、現在のところ、情報が不足している実際の熱分解炉における固形有機物の状態（流動状態、粒径、比表面積等）、固気間の熱移動、炉内温度分布などについて詳しく調査する必要があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 桐栄良三 : 乾燥装置, 日刊工業新聞社 (1966)
- 2) A. V. Luikov : *Intern. J. Heat Mass Transter*, 3, 167 (1961)
- 3) A. V. Luikov : *ibid.*, 6, 559 (1963)
- 4) A. H. Nissan et al : *AIChE J*, 5, 103, (1959)
- 5) A. H. Nissan et al : *ibid.*, 5, 344 (1959)
- 6) A. H. Nissan et al : *ibid.*, 6, 406 (1960)
- 7) 桐栄良三他 : 化学工学, 28, 458 (1964)
- 8) 桐栄良三他 : *ibid.*, 29, 25 (1965)
- 9) 桐栄良三他 : *ibid.*, 29, 771 (1965)
- 10) 高月 紘 : 都市ごみの焼却処理に関する基礎的研究, 京都大学工学部学位論文 (1977)
- 11) C. C. Williams : *MIT Fuels Reserch, Laboratoy, Technicab Report No 2*, Cambridge (1953)
- 12) D. L. Simms et al : *Comb. & Flame*, 11, 10, 385 (1967)
- 13) 秋田一雄 : 燃焼研究, 9, 2 (1965)
- 14) 北川浩他 : 化学工学, 32, 576 (1968)
- 15) 北川浩他 : *ibid.*, 33, 186 (1969)
- 16) 浦辺真郎 : 下水汚泥焼却に伴う乾燥, 燃焼現象に関する基礎的研究, 京都大学工学部学位論文 (1978)
- 17) 林信也 : 乾燥過程の機構解析に関する研究, 京都大学工学部学位論文
- 18) 寺島泰他 : 京都大学環境衛生工学研究会第3回シンポジウム講演論文集, 3, 73 (1981)
- 19) H. S. Carslaw : *Conduction of Heat in Solid, Oxford* (1960)
- 20) 化学工学協会編 : 化学工学便覧, 丸善
- 21) W. E. Milne : *Numerical Solution of Differential Equations, Wiley New York* (1953)
- 22) J. Douglas et al : *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 195 (1963)
- 23) I. Remsen et al : *Numerical Methods in Subsurface Hydrobogy, Interscience, New York* (1971)
- 24) 日本化学会編 : 化学便覧, 基礎編Ⅱ (1975)
- 25) Rang at al : *Chem. Eng. Progr.*, 48, 141, 173 (1952)
- 26) D. Kunii et al : *Int. J. Heat. and Mass Transfer*, 10, 845 (1967)
- 27) 矢木栄他 : 化学工学, 17, 576 (1954)

- 28) 白井隆 : 流動層, 科学技術社 (1977)
- 29) 東京都清掃局 : ごみ性状に関する調査報告書 (1976)
- 30) 岩井重久他 : 廃水・廃棄物処理 廃棄物編, 講談社 (1981)

第6章 熱分解溶融プロセスの解析

6.1 緒 言

第1章で述べたように、我国では、都市ごみ処理における焼却プロセスの代替プロセスとして幾つかの熱分解プロセスの開発研究が行われてきている。

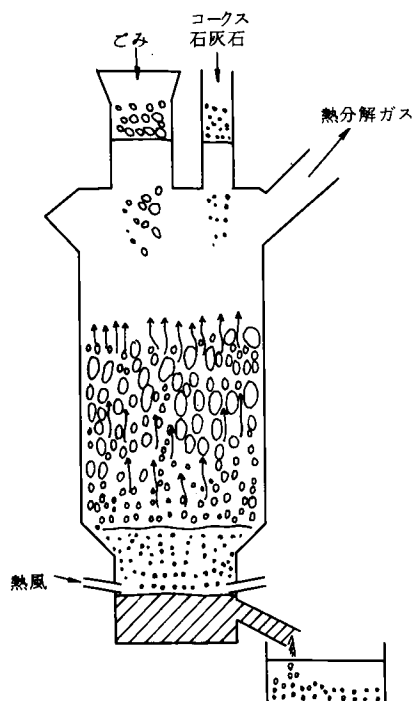
これらの熱分解プロセスが安全で信頼できる都市ごみ処理プロセスとして実用化されるためには、実用プロセスに近い規模のパイロットプラントを使用した実験を行うことにより、安定操業の可能性、環境に与える影響度、建設および維持費などについて検討、評価するとともに、プロセスを反応工学および装置工学的に解析する必要がある。しかし、現在のところ、各熱分解プロセスのパイロットプラントの実験結果が個別に報告されているだけで、プロセスの反応工学的、装置工学的な検討が充分になされておらず、設計条件や操作条件については、ほとんど経験的に設定されているのが現状である。

そこで、本研究では、熱分解プロセスのうち、長期にわたるパイロットプラント実験結果から、十分に信頼できるプロセスであるとの評価を受け、現在では実用化の段階にきている熱分解溶融プロセスを対象として、プロセスの中心となるプロセス炉廻りの物質・熱収支を計算できる数学モデルを導き、そのモデルを用いてプロセスの適切な操作条件を検討するとともに、操作条件、都市ごみ組成条件と生成物組成およびガス化効率との関係などについて解析した。

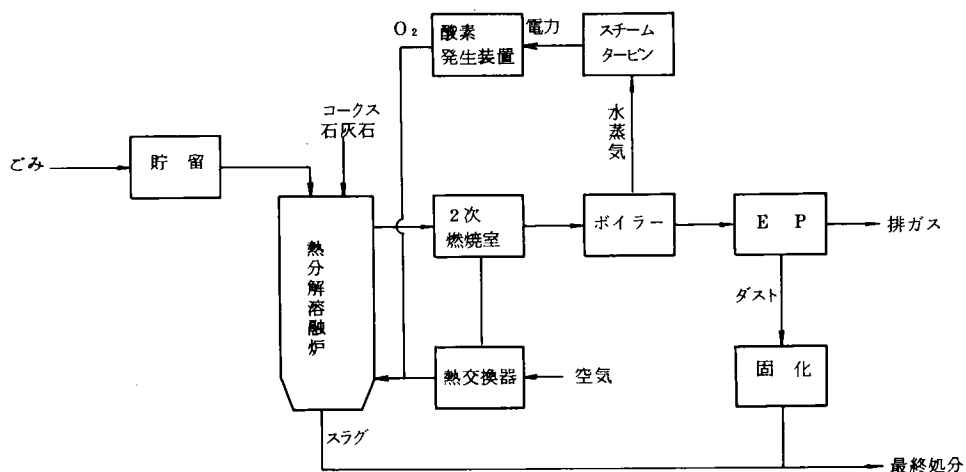
6.2 熱分解溶融プロセスの概要

6.2.1 プロセスの原理

熱分解溶融プロセスは、石灰のガス化炉や高炉などに使用される向流式の立型移動層炉（シャフト炉）を熱分解溶融炉として使用するプロセスである。都市ごみは炉頂より投入され、炉上部では降下するにしたがって高温のガスと向流に接触して熱交換を行い、乾燥および熱分解反応を起こす。炉底部では都市ごみの固定炭素、助燃料を燃焼させ、その燃焼熱によって都市ごみ中灰分、不燃物を溶融した後、炉外へ抜き出して冷却スラグ化することにより、容積が少なくて金属の溶出しにくい安定な残渣を生成する。生成ガスは直接燃焼処理されるか、タールや水分などを除去された後に、クリーンで蓄積可能なガス燃料として使用される。現在、熱分解溶融プロセスはNプロセスとPプロセスの二種類のプロセスが開発されている。前者は都市ごみと共に助燃料としてコークスを、また、灰分の溶融状態を安定化するために石灰石を炉頂から供給して、高純度酸素と空気を混合して約400℃に加熱した熱風を炉底部へ羽口から吹き込むプロセスである。生成ガスは1,100～1,400 kcal/Nm³程度の発熱量を有しており、二次燃焼炉で燃焼される。その燃焼熱は発電に利用され、

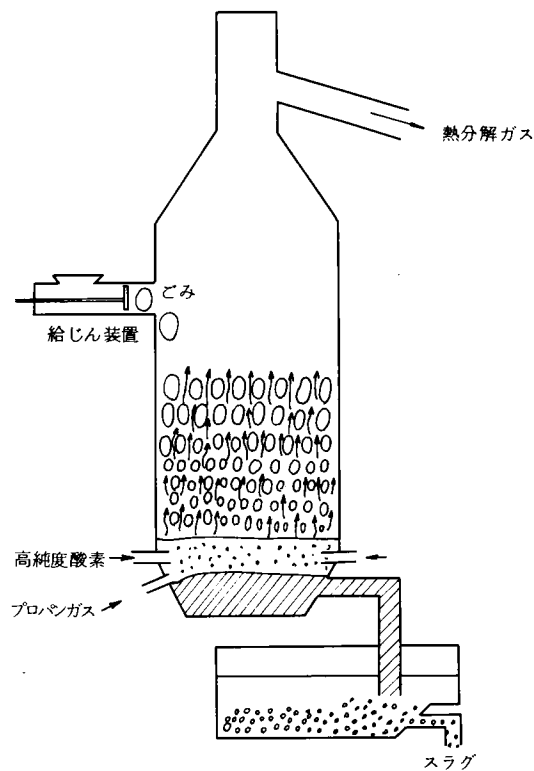


Nプロセス熱分解溶融炉

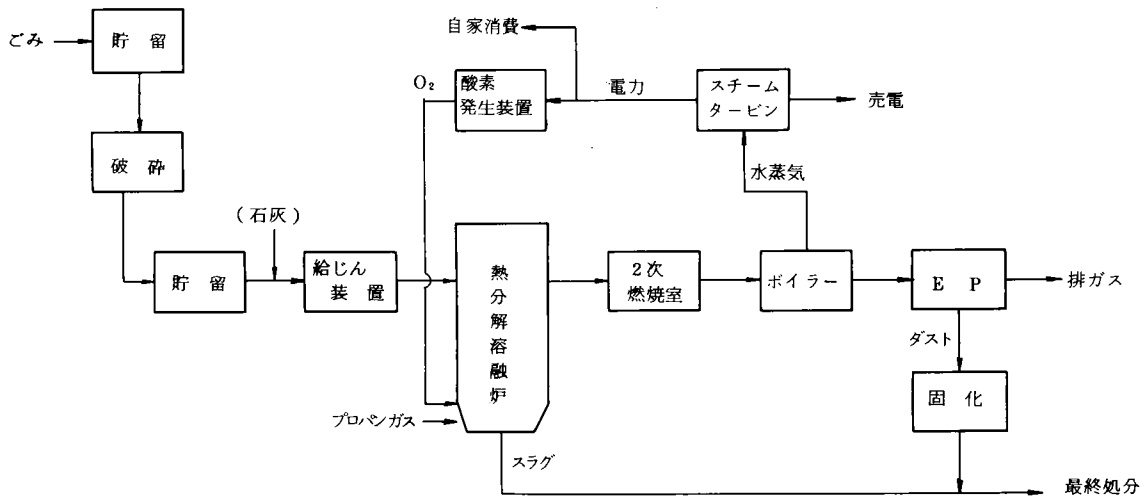


Nプロセスフローシート

図 6.1 Nプロセスの概要



P プロセス熱分解溶融炉



P プロセスフローシート

図 6.2 Pプロセスの概要

得られた電力はプロセス内で高純度酸素製造などに利用される。後者は、都市ごみを破碎後、ペレット状に圧縮成型して炉上部から投入し（石灰岩を加える場合もある）、炉底部から高純度酸素およびガス燃料を吹き込むプロセスである。生成ガスは $1,200 \sim 2,500 \text{ kcal/Nm}^3$ 程度の発熱量を有しており、Nプロセスと同様に二次燃焼炉で燃焼され、燃焼熱は発電に利用される。各プロセスの概略を図 6.1，図 6.2 に示す。

6.2.2 パイロットプラント実験結果

Nプロセスでは 20 ton/day と 40 ton/day の 2 種類の規模のパイロットプラントを使用した実験が行われ、都市ごみ組成の影響、酸素濃度の影響、コークス消費量、および生成ガス組成、生成スラグの性状などについて検討された。ここでは、2 種類のプロセスを Nプロセス-I (20 ton/day)、Nプロセス-II (40 ton/day) とする。

Nプロセス-I では平均的な組成の都市ごみを対象とした実験が、Nプロセス-II では燃焼不適物の多い分別ごみを対象とした実験が行われた。各プロセスの操作条件、生成ガス量および生成ガス組成の一例を表 6.1 に示す。

表 6.1 Nプロセスのパイロットプラント実験結果³⁾

		Nプロセス-I	Nプロセス-II
空気供給量 (Nm^3/ton)		500 ~ 550	600 ~ 650
高純度酸素供給量 (Nm^3/ton)		100 ~ 120	60 ~ 70
酸素濃度 (vol%)		30 ~ 36	26 ~ 30
コークス供給量 (kg/ton)		70 ~ 80	65 ~ 85
石灰石供給量 (kg/ton)		100 ~ 120	190 ~ 210
生成ガス量 (Nm^3/ton)		1,000	1,020
生成 ガス 組 成 (vol%)	CH_4	1.6	2.2
	C_2H_4	0.7	1.6
	CO	21.3	23.7
	CO_2	18.8	14.2
	H_2	10.3	9.4
	N_2	47.3	48.9

生成ガスは二次燃焼されるが、Nプロセス-I では集じん機によってダストが除去された後に直接燃焼され、Nプロセス-II では集じん機でダストを冷却塔で水分およびタールが除去された後に燃焼される。しかし、生成ガスは塩素、窒素、硫黄化合物を含んでいるため、その燃焼過程で HCl ， NO_x ， SO_x などの有害ガスを生成する。パイロットプラント実験における燃焼排ガスの HCl ，

NO_x、SO_x 濃度を表 6.2 に示す。この結果、これらの濃度は一般の都市ごみ焼却炉の排ガス濃度よりも低いことが判明した。

表 6.2 Nプロセス燃焼排ガスの有害物質濃度³⁾

単位：vol. ppm

	Nプロセス－I	Nプロセス－II
HCl	36	15
NO _x	58	58
SO _x	16	7

溶融した残渣は炉底部から間けつ的に引き抜かれた後に水によって急冷され、小さな粒子状の鉄と砂状のスラグとなる。スラグ組成を表 6.3 に示す。溶出試験の結果、スラグは重金属が溶出せず、そのまま埋立て処分が可能であることが判明した。

表 6.3 Nプロセスのスラグ組成³⁾

単位：wt %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	T-Fe
46.6	9.13	34.5	1.98	4.87	0.74	1.25

Pプロセスでは 20 ton/day の規模のパイロットプラントを使用した実験が行われ、都市ごみ組成の影響、ガス燃料消費量、生成ガス組成および生成スラグの性状について検討された。3種類の都市ごみを対象とした実験結果例を表 6.4 に示す。

このプロセスでは高純度酸素を使用しているのでNプロセスと比較すると生成ガス量は少なく、生成ガス発熱量は高くなっている。また、このプロセスでは生成ガスを直接燃焼しているが、その燃焼排ガスのHCl、NO_x、SO_x 濃度を表 6.5 に示す。この結果、これらの濃度は一般のストーカー炉の排ガス濃度よりも低く、SO_x、HCl は特に石灰石を加えた場合に低くなることがわかる。これはSO_xやHClがCaSO₄およびCaCl₂として残渣中に固定されることによると推察される。

溶融した残渣は炉底部より連続的に引き抜かれ、急冷スラグ化される。スラグ組成を表 6.6 に示す。この結果からスラグ中に残留する可燃分は非常に少なく、また、溶出試験の結果、有害重金属は溶出せず、そのまま埋立て処分が可能であることが判明した。

このように、いずれの熱分解溶融プロセスも、20～40 ton/day 規模のパイロットプラントを使用した実験では良好な結果が得られており、二次公害防止の観点から見ると、一般のストーカー炉よりも優れたプロセスとして実用可能であると考えられる。

表 6.4 Pプロセスのパイロットプラント実験結果⁴⁾

		基 準 ご み	高含水ごみ	低含水ごみ
高純度酸素供給量 (kg/ton)		—	300	—
プロパンガス供給量 (kg/ton)		—	30	—
石灰石供給量 (kg/ton)		—	50	—
生成ガス量 (kg/ton)		—	640	—
生成 ガス 組成 (vol%)	CH ₄	2.5	3.0	3.8
	C _m H _n	2.3	2.3	3.9
	CO	30.1	16.0	28.6
	CO ₂	38.9	58.9	36.4
	H ₂	24.2	18.4	25.7
	その他	2.0	1.4	1.7
ガス発熱量 (kcal/Nm ³)		2,250	1,650	2,750

表 6.6 Pプロセス燃焼排ガスの有害物質濃度⁴⁾

単位：vol. ppm

	基 準 ご み	基 準 ご み *	ス ト ー カ ー 炉
HCl	117	55	421 ~ 712
NO _x	108	120	119 ~ 204
SO _x	10	8	41 ~ 79

*石灰石添加

表 6.5 Pプロセスのスラグ組成⁴⁾

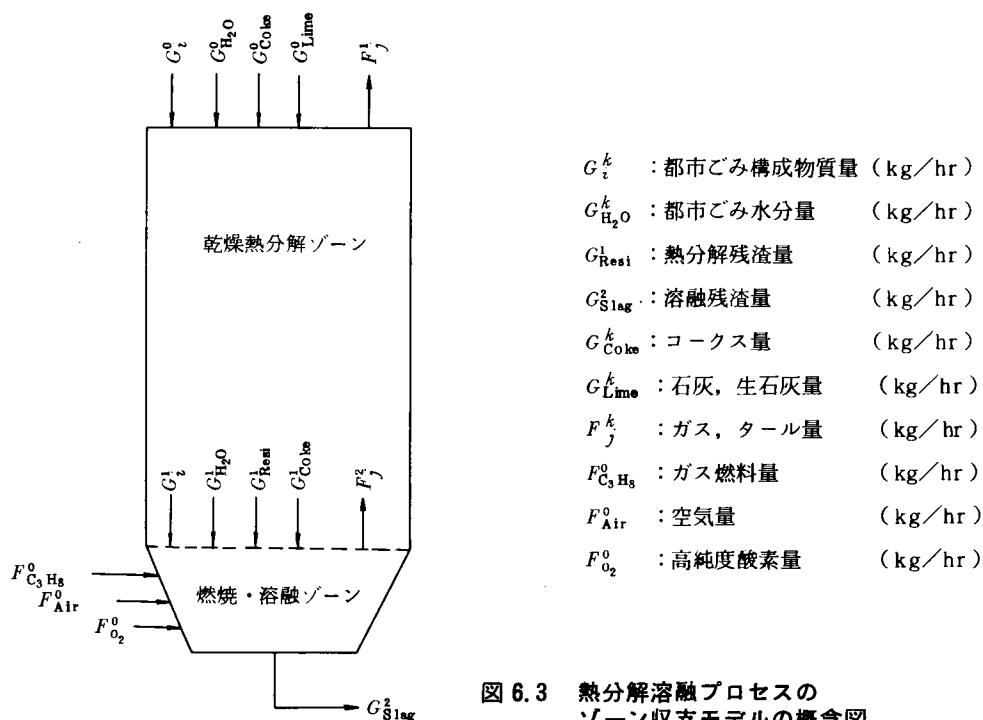
単位：wt %

	基 準 ご み	高含水ごみ	低含水ごみ
SiO ₂	59.3	51.6	56.4
Al ₂ O ₃	7.1	6.7	4.8
CaO	10.2	21.9	18.0
Na ₂ O	7.3	5.3	5.9
FeO	8.1	7.4	10.9
強 熱 減 量	0.05	0.2	0.1

6.3 プロセス炉の物質・熱収支計算モデル

6.3.1 物質・熱収支計算モデル

熱分解溶融プロセス炉における都市ごみの流動状態はシャフト炉の研究等からプラグフローに近く⁵⁾、炉内で降下するにしたがって逐次的に乾燥→熱分解→固定炭素燃焼→灰分溶融すると考えられる。しかし、都市ごみは第5章で述べたように性状、形状により乾燥速度および熱分解速度が異なるために、乾燥段階と熱分解段階を明確に分けることはできない。そこで、本研究では、図6.3に示すようにプロセス炉を乾燥および熱分解が主に起こる乾燥・熱分解ゾーンと固定炭素および助燃焼のガス化燃焼および灰分の溶融が主に起こる燃焼・溶融ゾーンの2つの領域に分け、各ゾーンにおける単位時間当たりの物質・熱収支を計算する部分収支モデルを提案した。



(1) 物質収支モデル

物質収支モデルは、各ゾーンで流入、流出する各物質量を計算するモデルである。本モデルで考慮した物質収支項を図6.3に示す。本モデルでは、供給物である都市ごみを構成する物質として紙、厨芥、ポリエチレン製品、ポリスチレン製品、ポリ塩化ビニール製品の5種類の可燃物および金属、ガラス、土砂の3種類の不燃物を仮定した。またコークス組成は炭素85%、灰分15%とし、高純度酸素組成は酸素90%、窒素5.5%、アルゴン4.5%、ガス燃料は純プロパンガス (C_3H_8) とした。

(a) 乾燥・熱分解ゾーンの物質収支

乾燥・熱分解ゾーンにおける物質収支を計算するには、乾燥により気相へ移行する都市ごみ中水分量および熱分解反応によって気相へ移行する都市ごみ可燃物の熱分解生成物量を計算する必要がある。計算は以下の仮定をおいて行なった。

- ① 都市ごみは全てこのゾーンで乾燥・熱分解せず、一部は未乾燥、未反応のまま燃焼・溶融ゾーンへ移行する。
- ② 熱分解反応する都市ごみは5種類の可燃物とする。
- ③ 熱分解生成物は CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_8 、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 NH_3 、 H_2S 、 HCl 、水分、チャー、タール等の15種類とする。
- ④ 熱分解生成物は5種類の構成物質の生成量の和とする。すなわち、生成物について加成性が成立する。
- ⑤ 構成物質の熱分解生成物は、各可燃物の熱分解実験結果（第3章参照）に基づいて計算する。
- ⑥ 石灰石（ CaCO_3 ）は乾燥・熱分解ゾーンで熱分解し、全て生石灰（ CaO ）となる。

第5章で述べたように、固形有機物の乾燥・熱分解速度は固気間の熱移動速度や大きさによって影響を受けるが、熱分解溶融炉における都市ごみと熱風間の熱交換条件は場所により変化し、また各可燃物の大きさは異っているので、乾燥・熱分解は均一に進行しないと考えられる。したがって、都市ごみがこのゾーンで全て乾燥・熱分解せず、一部は未乾燥・未反応のまま燃焼・溶融ゾーンへ移行する現象が起こる可能性があると考えられる。そこで、本モデルでは①の仮定をおいて、乾燥・熱分解ゾーンにおける都市ごみの乾燥・熱分解の進行度の不均一性を表わすパラメータとして未乾燥率 α を導入し、水分の蒸発量、熱分解生成物量の計算を行なった。②③④⑤の仮定は第3、4章で述べた固形有機物（可燃物）の熱分解生成物特性を解析した結果より導いた。

乾燥による水分の蒸発量 $\Delta Y_{\text{H}_2\text{O}}$ (kg/hr) は①の仮定から次式で計算した。

$$\Delta Y_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - \alpha) G_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (6 \cdot 1)$$

5種類の可燃物は①の仮定からこのゾーンで乾燥したものだけが熱分解するとし、各熱分解生成物の生成量は②～⑤の仮定により、以下に述べる方法で計算した。

熱分解反応によって生成する15種類の生成物のうち、タール等を除く14種類の生成物の生成量 ΔX_j (kg/hr) は②～⑤の仮定から次式で計算した。

$$\Delta X_j = \sum a_{i,j} (1 - \alpha) G_i^0 \quad (6 \cdot 2)$$

ここで、 $a_{i,j}$ は単位*i*可燃物当たりの*j*生成物の生成量 (kg/hr) であり、 G_i^0 は5種類の可燃物の供給量 (kg/hr) である。一方、タール等は14種類の生成物以外の物質で常温では液体状の有機物質や炭素質物質を合わせたものとし、各可燃物の可燃分から上述した14種類の生成物量

を差し引いて計算した。この計算においては、各物質の元素組成を考慮して、各元素の収支を満たすように計算した。以上の計算に必要な5種類の可燃物組成を表6.7に、チャーの元素組成を表6.8～表6.10に、熱分解生成物計算パラメータ $a_{i,j}$ を表6.11～表6.13に示す。ここで、チャーの元素組成およびパラメータ $a_{i,j}$ は第3章で述べた固形有機物の熱分解実験結果を整理することによって求めた。

表 6.7 都市ごみ可燃物の元素組成

単位：wt %

	C	H	N	S	C	O	灰分
紙 類	44.0	5.8	0.7	0.1	0.2	41.0	8.2
厨 芥 類	44.5	5.9	3.3	0.2	0.5	36.6	9.4
ポリエチレン	78.5	13.2	0.8	0.1	0.0	0.0	7.4
ポリスチレン	84.5	7.2	0.8	0.1	0.0	0.0	7.4
ポリ塩化ビニル	41.5	5.1	0.8	0.1	45.1	0.0	7.4

表 6.8 都市ごみ可燃物のチャー元素組成（600℃）

単位：wt %

	C	H	N	O
紙 類	90.9	1.5	0.3	7.3
厨 芥 類	90.8	0.8	3.6	4.8
ポリ塩化ビニル	97.1	2.9	0.0	0.0

表 6.9 都市ごみ可燃物のチャー元素組成（700℃）

単位：wt %

	C	H	N	O
紙 類	90.9	1.5	0.3	7.3
厨 芥 類	90.8	0.8	3.6	4.8
ポリ塩化ビニル	97.1	2.9	0.0	0.0

表 6.10 都市ごみ可燃物のチャー元素組成（800℃）

単位：wt %

	C	H	N	O
紙 類	93.6	0.7	0.3	5.4
厨 芥 類	91.6	0.7	3.7	4.0
ポリ塩化ビニル	98.5	1.5	0.0	0.0

表 6.11 都市ごみ可燃物の熱分解生成物量 (600℃)

単位: 10^{-3} kg/kg

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	HCl	NH ₃	H ₂ S	チャー
紙 類	21	6	4	6	1	2	102	98	1	172	2	1	1	121
厨 芥 類	19	10	8	10	4	4	33	122	2	145	1	5	1	156
ポリエチレン	27	58	25	78	8	22	0	0	2	0	0	3	1	0
ポリスチレン	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0
ポリ塩化ビニル	13	6	8	8	2	1	3	4	4	0	0	3	1	120

表 6.12 都市ごみ可燃物の熱分解生成物量 (700℃)

単位: 10^{-3} kg/kg

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	HCl	NH ₃	H ₂ S	チャー
紙 類	33	24	4	6	1	2	144	108	6	172	2	2	1	116
厨 芥 類	39	37	4	5	1	6	76	122	6	145	1	6	1	146
ポリエチレン	75	148	43	100	8	23	0	0	3	0	0	3	1	0
ポリスチレン	2	5	1	4	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0
ポリ塩化ビニル	27	9	5	1	2	3	2	3	2	0	464	3	1	93

表 6.13 都市ごみ可燃物の熱分解生成物量 (800 °C)

単位: 10^{-3} kg/kg

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	HCl	NH ₃	H ₂ S	チャ〜
紙 類	39	32	5	7	1	3	176	110	8	172	2	3	1	107
厨 芥 類	46	39	9	14	2	6	104	136	7	145	1	8	1	136
ポ リ エ チ レ ン	110	168	30	115	9	45	0	0	0	0	0	3	1	0
ポ リ ス チ レ ン	40	13	2	5	0	0	0	0	3	0	0	3	1	0
ポ リ 塩 化 ビ ニ ル	31	14	6	8	1	0	3	4	0	0	0	3	1	74

このゾーンにおける物質収支の計算は次のようにして行なった。炉出口の生成物量 F_j^1 については、燃焼・溶融ゾーンから流入する物質質量 F_j^2 に上述した方法で計算した水分蒸発量 ΔY_{H_2O} および各熱分解生成物量 ΔX_j を加えて計算した。なお、 CO_2 についてはこのゾーンで起こると仮定した石灰石の熱分解による CO_2 生成量も加えた。燃焼・溶融ゾーンへ移行する水分量 $G_{H_2O}^1$ は未乾燥都市ごみの水分であり、固体量 G_j^2 は未乾燥都市ごみ、熱分解残渣（チャーと灰分）、金属等の不燃物、コークス、生石灰の量とした。

(b) 燃焼・溶融ゾーンの物質収支

燃焼・溶融ゾーンでは、上部の乾燥・熱分解ゾーンから移行する各物質中の可燃分が、羽口から供給される酸素および雰囲気中の水蒸気と反応して、ガス化、燃焼し、気相へ移行する。また、各物質中の灰分および不燃物は燃焼熱により溶融し、炉底より排出されて冷却スラグ化される。このように、燃焼・溶融ゾーンでの反応は複雑であるが、灰分を溶融するために炉底部温度は $1,400 \sim 1,700^\circ C$ に保持されており、各反応速度は非常に速く、反応に関与するガス組成の間には、化学平衡条件が成立していると考えられる。⁶⁾⁷⁾ そこで、物質収支の計算は、ゾーン出口ガス量 F_j^3 、スラグ生成量 G_{slag}^3 について以下の仮定をおいて行なった。

- ① ゾーン出口ガスは、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 NO 、 SO_2 、 HCl 、 Ar の10種類とする。
- ② 可燃分、水分は全て気相へ移行する。
- ③ S元素およびCl元素は、全て SO_2 、 HCl に移行する。
- ④ ゾーン出口ガス組成は、化学平衡に達している。
- ⑤ 生成スラグ量は、都市ごみ灰分、不燃物、コークス灰分、生石灰の合計量とする。

ゾーン出口における10種類のガス量は、①～④の仮定により、各元素の収支式および化学平衡式から計算した。各ガス成分の分圧 P_i はモル濃度に比例するので、混合気に含まれる各元素の kg 原子数 $\eta_C, \eta_H, \eta_O, \eta_N, \eta_S, \eta_{Cl}, \eta_{Ar}$ と分圧 P_j の間には次の関係がある。

$$\eta_C \propto P_{CO} + P_{CO_2} \quad (6 \cdot 3)$$

$$\eta_H \propto 2 P_{H_2} + 2 P_{H_2O} + P_{HCl} \quad (6 \cdot 4)$$

$$\eta_O \propto P_{CO} + 2 P_{CO_2} + P_{H_2O} + 2 P_{O_2} + P_{NO} + 2 P_{SO_2} \quad (6 \cdot 5)$$

$$\eta_N \propto 2 P_{N_2} + P_{NO} \quad (6 \cdot 6)$$

$$\eta_S \propto P_{SO_2} \quad (6 \cdot 7)$$

$$\eta_{Cl} \propto P_{HCl} \quad (6 \cdot 8)$$

$$\eta_{Ar} \propto P_{Ar} \quad (6 \cdot 9)$$

各元素の炭素元素に対する kg 原子数の比を各々 $a = \eta_H / \eta_C$ 、 $b = \eta_O / \eta_C$ 、 $c = \eta_N / \eta_C$ 、 $d = \eta_S / \eta_C$ 、 $e = \eta_{Cl} / \eta_C$ 、 $f = \eta_{Ar} / \eta_C$ とし、これらの式に (6.3)～(6.9) の関係を代入して $\varepsilon = P_{CO} + P_{CO_2}$ とすると次式が得られる。

$$P_{CO} + P_{CO_2} = \varepsilon \quad (6 \cdot 10)$$

$$2 P_{H_2} + 2 P_{H_2O} + P_{HCl} = a \varepsilon \quad (6 \cdot 11)$$

$$P_{CO} + 2 P_{CO_2} + P_{H_2O} + 2 P_{O_2} + P_{NO} + 2 P_{SO_2} = b \varepsilon \quad (6 \cdot 12)$$

$$2 P_{N_2} + P_{NO} = c \varepsilon \quad (6 \cdot 13)$$

$$P_{SO_2} = d \varepsilon \quad (6 \cdot 14)$$

$$P_{HCl} = e \varepsilon \quad (6 \cdot 15)$$

$$P_{Ar} = f \varepsilon \quad (6 \cdot 16)$$

また、全圧は約 1 気圧と考えられるので、全圧と分圧の関係より

$$\begin{aligned} & P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{O_2} + P_{N_2} \\ & + P_{NO} + P_{SO_2} + P_{HCl} + P_{Ar} = 1.0 \end{aligned} \quad (6 \cdot 17)$$

ここで、互いに独立な 3 種類の化学反応の平衡条件を与える。

$$P_{CO_2} / (P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}) = K_1 \quad (CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2) \quad (6 \cdot 18)$$

$$(P_{CO_2} \cdot P_{H_2}) / (P_{CO} \cdot P_{H_2O}) = K_2 \quad (CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2) \quad (6 \cdot 19)$$

$$P_{NO} / (P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}) = K_3 \quad (\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NO) \quad (6 \cdot 20)$$

以上の (6.10) 式～(6.20) 式の 11 元非線形連立方程式をブレンド法により解き、 P , ε の 11 個の未知数を計算した。各ガス量 F_j^2 は、計算した分圧 P_j より次式で計算した。

$$F_{CO}^2 = 28 \cdot \eta_c \cdot P_{CO} / (P_{CO} + P_{CO_2}) \quad (6 \cdot 21)$$

$$F_j^2 = (M_j / 28) \cdot (P_j / P_{CO}) \cdot F_{CO}^2 \quad (6 \cdot 22)$$

F_j^2 : CO 以外の j ガス量 (kg/hr)

M_j : j ガスの分子量

以上の計算に必要な各元素の kg 原子数 η_i は、乾燥・熱分解ゾーンから移行する物質、吹き込み助燃料ガス、吹き込み空気、高純度酸素に含まれる各元素量から計算した。スラグ生成量 G_{slag}^2 (kg/hr) は⑤の仮定より計算した。

(2) 熱収支モデル

熱収支モデルは、各ゾーンで入出する物質の顕熱、潜熱および反応熱、灰分融解熱、炉放熱による熱損失を考慮して各ゾーンの熱収支をとり、入熱＝出熱の収支式より各ゾーン出口ガス温度 T_F^h を計算するものである。各ゾーンの熱収支項を表 6.14 に示す。収支式における反応熱（熱分解反応熱、燃焼熱）は入熱と仮定し、各ゾーンの流入物の高位発熱量から流出物の高位発熱量を差し引いて計算した。また、この計算で必要となるタール、チャーの高位発熱量は元素組成から発熱量を推算する Steuer の式を用いて求めた。燃焼・溶融ゾーンにおける灰分融解熱は、都市廃棄物の灰分、コークスの灰分、ガラスおよび土砂の成分を SiO_2 、金属を Fe_2O_3 と仮定して、それらの融解熱から計算した。炉放熱による熱損失は、一般のシャフト炉のデータから、全入熱（都市ごみ高位発熱量＋助燃料高位発熱量＋熱風顕熱）の 5～10% とした。⁸⁾

表 6.14 各ゾーンの熱収支項

乾燥・熱分解ゾーン	入熱	ガス顕熱: $Q_F^2 = \sum F_i^2 \cdot C_{F,j}^2 \cdot (T_F^2 - T_0)$ 水蒸気潜熱: $Q_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 583 \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^2$ 熱分解反応熱: Q_R^1
	出熱	ガス・タール顕熱: $Q_F^1 = \sum F_j^1 \cdot C_{F,j}^1 \cdot (T_F^1 - T_0)$ 水蒸気潜熱: $Q_{\text{H}_2\text{O}}^1 = 583 \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^1$ 水・固体顕熱: $Q_G^1 = \sum G_i^1 \cdot C_{G,i}^1 \cdot (T_G^1 - T_0)$
燃焼・溶融ゾーン	入熱	熱風顕熱: $Q_{\text{Air}}^0 = (F_{\text{Air}}^0 \cdot C_{\text{Air}}^0 + F_{\text{O}_2}^0 \cdot C_{\text{O}_2}) \cdot (T_F^0 - T_0)$ 水・固体顕熱: $Q_G^1 = \sum G_i^1 \cdot C_{G,i}^1 \cdot (T_G^1 - T_0)$ 燃焼反応熱: Q_R^2
	出熱	ガス顕熱: $Q_F^2 = \sum F_j^2 \cdot C_{F,j}^2 \cdot (T_F^2 - T_0)$ 溶融スラグ顕熱: $Q_{\text{Slag}}^2 = G_{\text{Slag}}^2 \cdot C_{\text{Slag}}^2 \cdot (T_{\text{Slag}}^2 - T_0)$ 水蒸気潜熱: $Q_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 583 \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}^2$ 灰分融解熱: Q_{Ash}^2 熱損失: Q_{Loss}^2

C : 比 熱

F : ガス量

G : 固体量

T : 温 度

6.3.2 計算手順

上記の各ゾーンの物質熱収支モデルにより、単位時間あたりに供給される都市ごみ組成別供給量 G_i^0 ，都市ごみ中水分量 $G_{H_2O}^0$ ，および助燃料供給量 G_{Coke}^0 ， $F_{C_3H_8}^0$ ，空気供給量 F_{Air}^0 ，高純度酸素供給量 $F_{O_2}^0$ の運転条件を与え、各ゾーンで入出する物質質量 F_j^k ， G_i^k ，顕熱，潜熱，ゾーン出口ガス温度 T_F^k を計算した。ただし、計算に必要な各物質の比熱，化学平衡定数は温度の関数（JANAF 熱化学データを参照）となる。そこで、乾燥・熱分解ゾーン，燃焼・溶融ゾーンの物質，熱収支の計算は，出口温度 $T_F^{1'}$ ， $T_F^{2'}$ を仮定し，仮定した温度に対応する各定数値を使用して計算し，その結果得られた出口ガス温度 T_F^1 ， T_F^2 が仮定値と等しくなるまで繰り返し計算を行なった。計算手順の概要を図 6.4 に示す。また，計算は，京都大学大型計算機センターの FACOM M-200 で行った。

6.4 計算および解析結果

6.4.1 Nプロセスの解析結果

(1) 計算結果と実験結果の比較

本研究で提案した熱分解溶融プロセスの物質・熱収支計算モデルの妥当性を検討するために、6.2 で述べた N プロセスのパイロットプラント実験結果における操作条件，都市ごみ組成条件，未乾燥率 α および熱分解生成物計算パラメータ $a_{i,j}$ を計算条件として与えて計算を行い，得られた計算結果と実験結果を比較した。2つのパイロットプラント実験に対応する実験結果と計算結果を表 6.15 に示す。

表 6.15 は燃焼・溶融ゾーン出口ガス温度 T_F^2 の計算値が 1600 ～ 1650℃ となる場合の結果である。出口ガス温度を 1600 ～ 1650℃ としたのは N プロセスでは灰分の溶融温度を 1450℃ に保って運転しているので，気相温度は石炭のガス化溶融プロセス炉や高炉などの立型移動層炉⁶⁾⁷⁾の研究から，それよりも 150 ～ 200℃ 程度高くなると考えられるからである。この条件を満たす未反応率 α の値を同表に示す。一方，都市ごみが全て乾燥・熱分解ゾーンで乾燥する場合に相当する $\alpha = 0$ として計算した場合には，燃焼・溶融ゾーン出口ガス温度が 1900 ～ 2000℃ の高温となり，想定されるガス温度と一致しない。また，表に示す値より大きな α の値では炉出口温度が上昇し，必要熱風量も増加する計算結果となるが，これらは炉内で吹き抜けが起こって乾燥が充分に行われない現象に相当している。以上の考案結果から，N プロセスでは炉内における固気間の熱交換条件や各可燃物の大きさの不均一性などにより，都市ごみの約 15% は炉底部まで未乾燥の状態で降下し，直接乾燥，ガス化燃焼すると推定される。また，吹き抜けは炉内における熱風が温度勾配，充填層構造の不均一性によって偏流することによって起こり，運転が極めて不安定になるので，吹き抜け防止には十分に留意する必要がある。

また，表 6.15 に示した結果は，熱分解生成物計算パラメータ $a_{i,j}$ の値に表 6.12 に示した 700℃

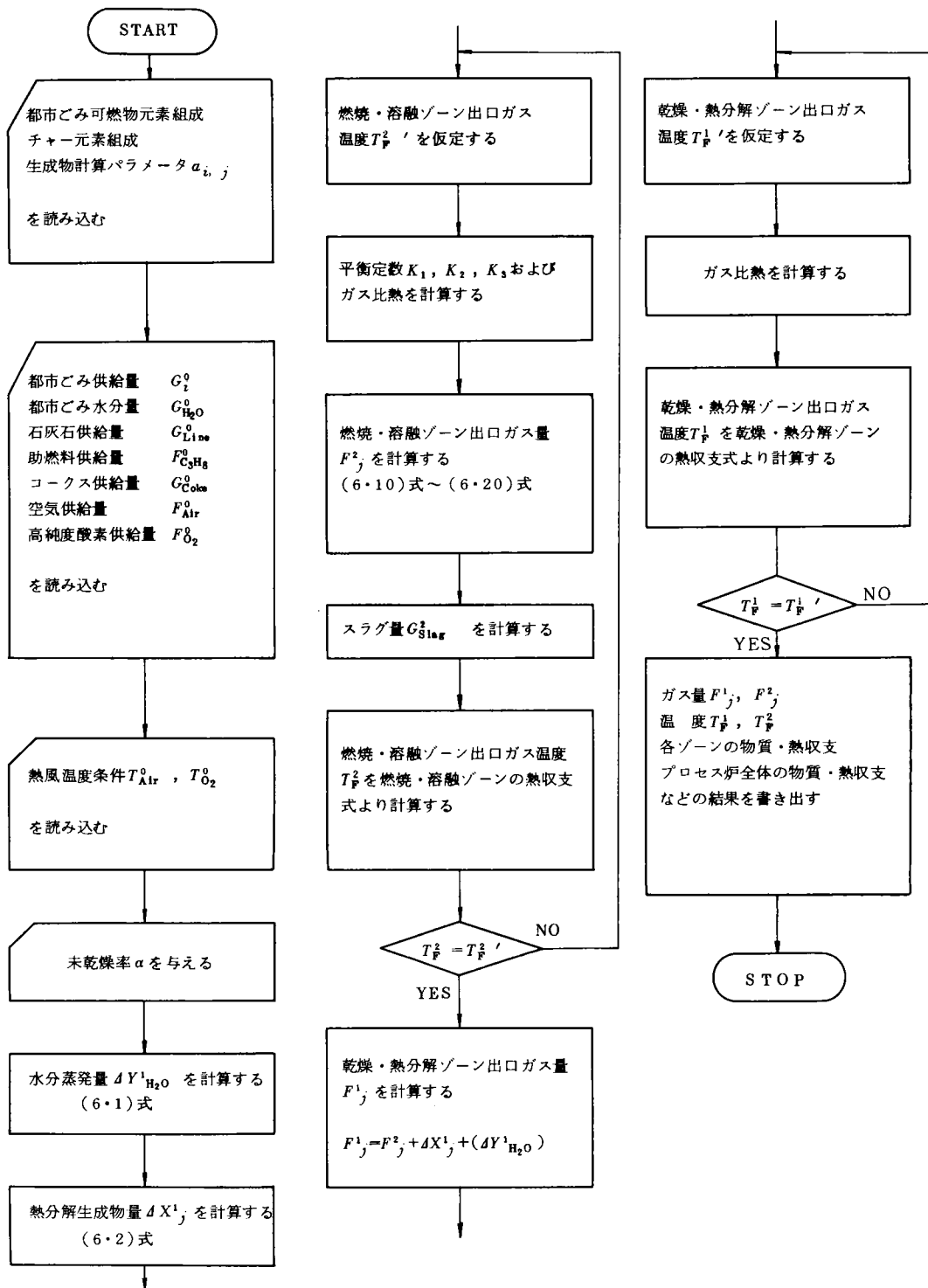


図 6.4 物質・熱収支計算フローシート

表 6.15 Nプロセスの実験結果と計算結果

		基 準 ご み		分 別 ご み	
都市ごみ可燃分 (wt%)		33.2		33.8	
都市ごみ灰分 (wt%)		18.6		47.6	
都市ごみ水分 (wt%)		48.2		18.6	
コークス量 (kg/ton)		80		80	
酸 素 量 (kg/ton)		280		260	
酸 素 濃 度 (vol%)		33.0		30.0	
未乾燥率 α		0.15		0.15	
		実験値	計算値	実験値	計算値
生 成 ガ ス 組 成 (vol%)	CO	21.3	21.1	23.7	22.5
	CO ₂	18.8	18.2	14.2	15.4
	H ₂	10.3	10.0	9.4	9.6
	CH ₄	1.6	1.6	2.2	2.4
	C ₂ H ₄	0.7	0.9	1.6	1.5
	C _m H _n	—	0.8	—	1.1
	その他	47.3	47.4	48.9	47.3

の温度条件における室内実験結果に対応する値を用いたものである、600℃の温度条件に対応する値では炭化水素ガス濃度が低く、一方、800℃の温度条件に対応する値では炭化水素濃度が高くなりすぎ、パイロット実験結果と一致しない。第3章、第4章で述べたように、熱分解反応は二次熱分解反応も含む複雑な不均一反応であり、生成ガス組成はプロセス炉内の温度分布や流動条件によって変化すると考えられるが、総括的には700℃の温度条件における室内実験結果とよく一致すると考えられる。

以上の結果から、提案した物質、熱収支計算モデルは、未燃焼率 α や、熱分解生成物量計算パラメータ $\alpha_{i,j}$ について理論的に検討する余地はあるが、Nプロセスの操作条件や都市ごみ組成条件に対応する物質、熱収支の予測を行うには有効な計算モデルであると考えられる。

(2) プロセス炉廻りの物質熱収支の検討

Nプロセスのプロセス炉廻りの物質、熱収支を検討するために、Nプロセス-Iを用いたパイロットプラント実験に対応する単位都市ごみ (ton) 当たりの物質・熱収支の計算を行なった。結果を図6.5に示す。

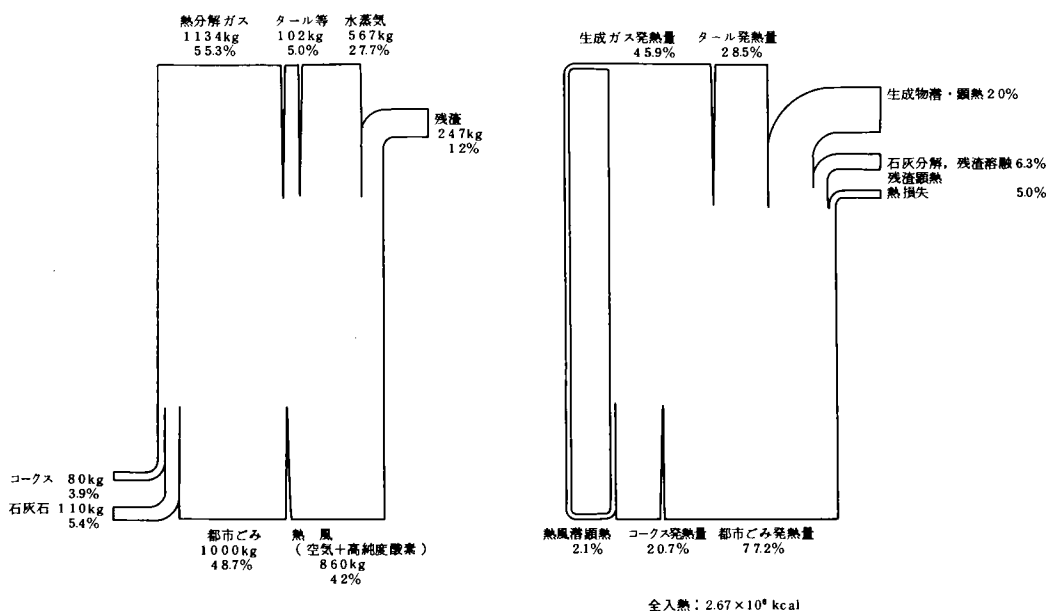


図 6.5 Nプロセスの物質・熱収支（一般ごみ，水分：48.2%）

Nプロセスでは、生成ガスは都市ごみの一部、固定炭素およびコークスの燃焼ガスと熱分解ガスを合わせたものとなるが、その量は都市ごみ全量を空気過剰率 2.0 程度で燃焼するストーカー炉の生成ガス量の 30% 程度となっている。

熱収支結果から、生成ガスが有する発熱量は全入熱（都市ごみ発熱量，コークス発熱量，熱風顕熱の和）の約 46% であり，タール等が有する発熱量は約 29% である。したがって，Nプロセスの部分燃焼率は，約 25% であり，その熱は，都市ごみの乾燥熱分解，灰分の溶融，生成物の持ち出す顕熱，熱損失として消費される。

また，以上の結果から，タール等の生成量が多く，その保有する熱量も多いので，Nプロセスでは生成ガスとタール等を分離せずに，直接二次燃焼した方がよいと考えられる。

(3) 操作条件および都市ごみ組成条件の検討

物質・熱収支計算モデルを用いて操作条件や都市ごみ組成条件を変化させて計算を行い，Nプロセスの操作条件，生成物組成およびガス化効率について検討した。

計算における操作条件は，Nプロセスのパイロットプラント実験結果における操作条件を参考として表 6.16 に示す条件を与えた。都市ごみ組成条件としては，3 成分（可燃分，灰分，水分）の異なる代表的な 3 つのタイプの組成条件を与えた。それぞれ基準ごみ，高含水ごみ，低含水ごみと呼び，表 6.17 に示す組成条件を与えた。また，3 成分条件の影響を明確にするために，乾基準の

都市ごみ構成物質の組成はどのタイプも等しく、我国における平均的な組成である表 6.18 に示す条件を与えた。

表 6.16 Nプロセスの操作条件

コークス供給量 (kg/ton)	酸素供給量 (kg/ton)	酸素濃度 (vol%)
60 ~ 140	200 ~ 400	25 ~ 40

表 6.17 都市ごみ3成分条件

単位：乾基準wt%

	基準ごみ	高含水ごみ	低含水ごみ
可燃分	30	20	40
灰分	15	10	20
水分	55	70	40

表 6.18 都市ごみ組成条件

単位：乾基準wt%

	組成百分率
紙類	39.6
厨芥類	24.3
ポリエチレン	9.6
ポリスチレン	1.3
ポリ塩化ビニル	1.3
金属	5.7
ガラス	12.2
土砂	6.0

図 6.6 に基準ごみ条件を与え、燃焼・溶融ゾーン出口ガス温度の計算値が 1,600 ~ 1,650 ℃ となる場合の酸素濃度 (vol%)、単位都市ごみ当たりのコークス供給量 (kg/t-R)、酸素供給量 (kg/t-R) 等の操作条件の関係および熱損失の影響を示す。図 6.6 と同じ都市ごみ組成、操作条件における生成ガス高位発熱量 (kcal/Nm³) をコークス供給量との関係に整理したものを図

6.7に示す。

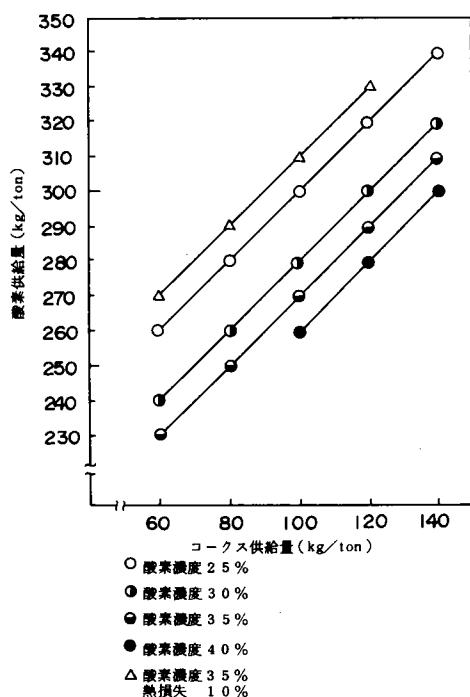


図 6.6 Nプロセスのコークス量と酸素量の関係

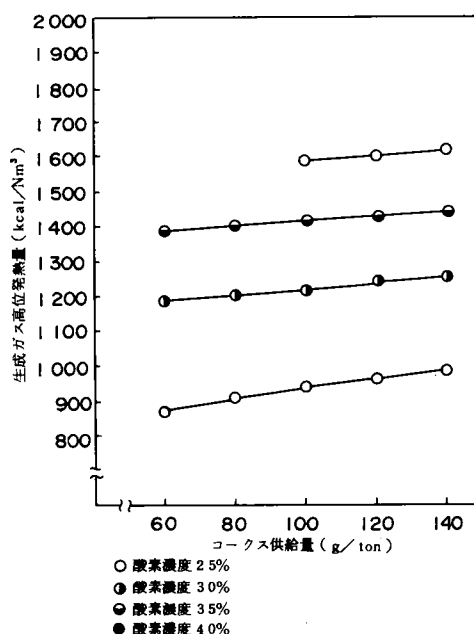


図 6.7 Nプロセスの生成ガス発熱量

図 6.6 の結果より、炉底部を灰分の熔融に適した温度に保つ条件は、酸素濃度を決めれば、一定のコークス量と酸素量の関係で決まると考えられる。しかし、高酸素濃度条件（40 vol %）では、必要コークス量の下限値はかえって高くなる。これは、都市ごみの乾燥は燃焼ガスの持つ顕熱を利用するので、熱風の酸素濃度が高すぎると燃焼ガス量が減少し、その総顕熱量が低下するため、不足分を補う必要があるからである。この結果は高炉における富酸素操業において、助燃料量が増加する結果と一致している。図 6.7 の結果より、コークス供給量が増加するほど、また、酸素濃度が高くなるほど生成ガス発熱量は高くなることがわかる。特に酸素濃度の影響は大きく、低酸素濃度（25 vol %）では、生成ガス発熱量は 1,000 (kcal/Nm³) 以下となる。

以上の結果から、Nプロセスでは熔融条件、乾燥条件、適切な生成ガス発熱量条件を満たすためには、酸素濃度 30～35 (vol %) の条件で運転すべきであると考えられる。

表 6.19 に、酸素濃度 30 (vol %) の条件における 3 つのタイプの都市ごみに対する適切な操作条件、生成物量、生成ガス発熱量、ガス化効率（生成ガス高位発熱量の全入熱に対する割合）の計算例を示す。

この結果、水分が多い都市ごみほど必要コークス量の下限値は高くなり、一方、酸素供給量は、都市ごみのタイプによらず、ほぼ一定となる。生成ガスの量および質は、水分が少なく可燃分の多

い都市ごみほど生成ガス量が多く、生成ガス中の炭化水素ガス、CO、H₂濃度が高くなるために発熱量も高くなる。また、水蒸気の持ち出す潜顕熱による熱損失も少なくなるためにガス化効率も高くなる結果を得た。この結果を明確にするために、水分を含んだ都市ごみの持つ熱量を示す一つの指標である都市ごみ低位発熱量と生成ガス高位発熱量の關係に整理し、前述したパイロットプラント実験結果と合わせて図 6.8 に示す。

表 6.19 Nプロセスの操作条件と生成物量

	基 準 ご み	高含水ごみ	低含水ごみ
コ ー ク ス 量 (kg/ton)	90 ~ 110	110 ~ 130	70 ~ 90
酸 素 量 (kg/ton)	270 ~ 290	270 ~ 290	270 ~ 290
ガ ス 生 成 量 (kg/ton)	1070 ~ 1150	1040 ~ 1130	1120 ~ 1200
生 成 ガ ス 体 積 (Nm ³ /ton)	870 ~ 930	820 ~ 890	950 ~ 1090
タ ー ル 等 生 成 量 (kg/ton)	95	60	135
水 生 成 量 (kg/ton)	610 ~ 620	740 ~ 750	470 ~ 480
ス ラ グ 生 成 量 (kg/ton)	216 ~ 219	152 ~ 155	280 ~ 283
生 成 ガ ス 発 熱 量 (kcal/Nm ³)	1210 ~ 1230	990 ~ 1030	1370 ~ 1380
エ ネ ル ギ ー 回 収 効 率 (%)	49 ~ 50	45 ~ 47	50 ~ 52

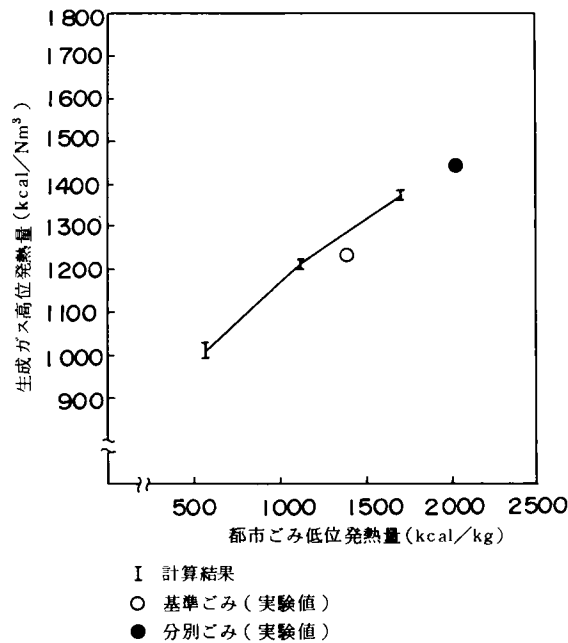


図 6.8 Nプロセスの都市ごみ低位発熱量と生成ガス発熱量の關係

6.4.2 Pプロセスの解析

(1) 計算結果と実験結果の比較

Pプロセスの3つのパイロットプラント実験に対応する実験結果と計算結果を表6.20に示す。

表6.20は燃焼・溶融ゾーン出口ガス温度 T_p^2 の計算値が1,800～1,850℃(Pプロセスの溶融温度条件1,650℃よりも150～200℃高い値)となる場合の結果である。この条件を満たす未反応 α の値を同じく表6.20に示す。一方、都市ごみが乾燥・熱分解ゾーンで全て乾燥・熱分解することに相当する $\alpha=0$ として計算した場合には、燃焼・溶融ゾーン出口ガス温度は2,500℃以上の高温となり、炉の熱耐久性から考えても現実的な値ではない。これは、Pプロセスでは酸素濃度90(vol%)の条件で操作しているので燃焼・溶融ゾーン出口ガス量が少ないため、そのガスが持ち出す顕熱が都市ごみの全水分の蒸発潜熱として利用されるとすると、燃焼・溶融ゾーン出口ガス温度は理論上これほどの高温条件を満たす必要があるからである。そこで、炉底部が適切な温度に保たれる理由について考えてみる。

表 6.20 Pプロセスの実験結果と計算結果

		基 準 ご み		高 含 水 ご み		低 含 水 ご み	
都市ごみ可燃分 (%)		31.9		25.0		40	
都市ごみ灰分 (%)		13.8		6.0		20	
都市ごみ水分 (%)		54.3		68.5		40	
プロパンガス量 (kg/ton)		15		25		5	
酸 素 量 (kg/ton)		230		250		220	
未 乾 燥 率 α		0.3		0.35		0.25	
		実験値	計算値	実験値	計算値	実験値	計算値
生 成 ガ ス 組 成 (vol%)	CO	30.1	26.9	16.0	15.3	28.6	26.8
	CO ₂	38.9	37.3	58.9	52.1	36.4	32.4
	H ₂	24.2	23.4	18.4	16.6	25.7	25.8
	CH ₄	2.5	2.4	3.0	2.5	3.8	3.7
	C ₂ H ₄	} 2.3	1.4	} 2.3	1.5	} 3.9	2.1
	C _m H _n		0.8		0.9		1.6
	その他	2.0	7.8	1.4	11.1	1.6	7.6

Pプロセスではプロセス炉内における都市ごみと熱風との接触条件が均一化して吹き抜けを防止し、操業を安定化するために、都市ごみを破碎した後に圧縮機で直径15 cm、嵩密度0.5 g/cm³(湿基準)程度の円柱ペレット状に成型している。第5章では含水固形有機物は表面より逐次的に

水分蒸発、熱分解が進行し、その乾燥・熱分解速度は粒径が大きいほど、嵩密度が高いほど遅くなることを述べた。また、第5章で提案したモデル式によって上に述べたような条件の都市ごみペレットが乾燥・熱分解に要する時間を概算すると約5～6時間であった。このため、滞留時間が3～4時間程度のPプロセスでは、中心部が未乾燥のまま炉底部まで降下して高温条件下で直接、乾燥、ガス化燃焼すると推定され、表6.20に示した α の値から、その量は都市ごみの約30%程度であると考えられる。したがって、炉底部では燃焼熱の一部は未乾燥部分の蒸発潜熱として消費されるために適切な温度条件に保たれると推定される。このことから、Pプロセスでは都市ごみの破碎、圧縮成型の前処理が必須条件となると考えられる。

一方、表6.20に示した値より大きな α の値では炉出口ガス温度が上昇し、必要酸素量が増加する計算結果となるが、これは吹き抜けが起こり、乾燥が充分に行われない現象に相当すると考えられる。前述したNプロセスも含めて、一般に移動層炉における吹き抜けを防止するためには、充填物である都市ごみの充填条件や層高さを適切に保ち、圧力損失を一定として運転する必要がある。

Nプロセスの場合と同様に、熱分解生成物計算パラメータ $a_{i,j}$ の値に表6.12に示した700℃の温度条件における室内実験結果に対応する値を用いた場合に、生成ガス組成の実験値と計算値はよく一致した。

これらの結果から、提案した物質・熱収支計算モデルは、Pプロセスの操作条件や都市ごみ組成条件に対応する物質・熱収支の予測を行うには有効な計算モデルであると考えられる。

(2) プロセス炉廻りの物質・熱収支の検討

Pプロセスのプロセス炉廻りの物質・熱収支を検討するために、基準ごみを用いたパイロットプラント実験に対応する単位都市ごみ（ton）当たりの物質・熱収支の計算を行なった。結果を図6.9に示す。

Pプロセスでは、生成ガスは都市ごみの一部、固定炭素およびプロパンガスの燃焼ガスと熱分解ガスを合わせたものとなるが、燃焼には酸素濃度90 vol%の高純度酸素を使用しているので生成ガス量はNプロセスの60%程度、ストーカー炉の20%程度となっている。

熱収支結果から、生成ガスの有する発熱量は全入熱（都市ごみ発熱量とプロパン発熱量の和）の45%であり、タール等有する発熱量は約25%である。したがって、Pプロセスの部分燃焼率は30%となり、Nプロセスよりやや高くなっている。また、Pプロセスでは生成ガス量が少ないので、生成ガス等の持ち出す顕熱がNプロセスよりもやや少ないこと、(1)で述べたように都市ごみの30%程度は直接ガス化燃焼することから、助燃料（プロパンガス）によって供給される熱量はNプロセスの場合よりも少なくすむ。また、Pプロセスもタール等の生成量が多いと推定され、生成ガスとともに直接二次燃焼した方がよいと考えられる。

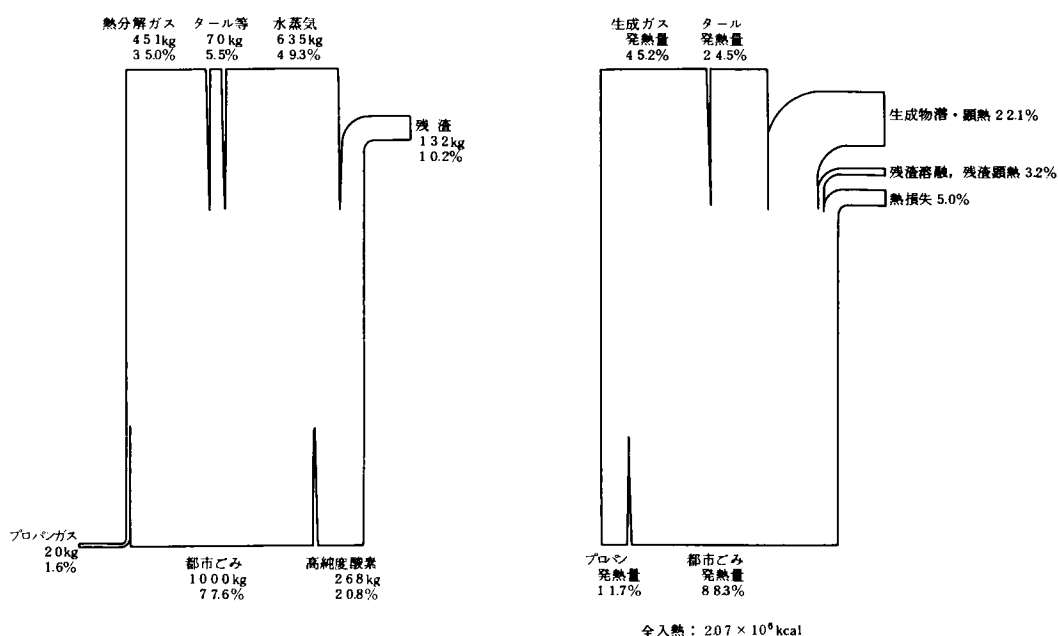


図 6.9 Pプロセスの物質・熱収支（一般ごみ，水分：54.3％）

(3) 操作条件および都市ごみ組成条件の検討

操作条件や都市ごみ組成条件を変化させて，物質・熱収支計算モデルを用いて計算を行い，Pプロセスの適切な操作条件，都市ごみ組成が操作条件や生成物組成およびガス化効率に与える影響について検討した。

計算における操作条件はPプロセスのパイロットプラント実験における操作条件を参考にして表 6.21 に示す条件を与えた。都市ごみ組成条件として，Nプロセスと同様に3種類のごみ条件（表 6.17，表 6.18 参照）を与えた。

表 6.21 Pプロセスの操作条件

プロパンガス供給量 (kg/ton)	酸素供給量 (kg/ton)	酸素濃度 (vol%)
5 ～ 45	200 ～ 400	90

表 6.17 に示した3つのタイプの都市ごみ組成条件を与え計算を行なった。図 6.10 に燃焼・溶融ゾーン出口ガス温度の計算値が，1,800 ～ 1,850℃（Sプロセスの溶融温度条件 1,650℃より 150 ～ 200℃高い値）の条件における助燃料供給量（kg/t-R），酸素供給量（kg/t-R）の関係を示す。図 6.11 に同じ都市ごみ，操作条件における生成ガス高位発熱量を助燃料供給量との関係に整理して示す。表 6.22 に，3つのタイプの都市ごみに対する適切な操作条件，生成物量，生成

ガス発熱量およびガス化効率の計算値を示す。

これらの結果、Nプロセスと同様に、都市ごみの水分が多いほど必要助燃料量の下限値は高くなり、一方、酸素供給量は都市ごみのタイプによらずほぼ一定となることがわかる。また、水分が少なく可燃分が多い都市ごみほど、また、助燃料供給量が多いほど生成ガス量は増加し、生成ガス発熱量、ガス化効率も高くなる。しかし、一定の酸素濃度（90 vol %）で運転し、助燃料供給量も少ないほど有利であることから、生成ガスの量および発熱量はほぼ都市ごみ組成で決まると考えられる。また、Nプロセスと比較すると生成ガス量は少ないが、窒素ガス濃度が低いので、発熱量は7～8割高くなっている。これらの結果をより明確にするために、都市ごみ低位発熱量と生成ガス高位発熱量の関係に整理し、Pプロセスのパイロットプラント実験結果も合わせて図6.12に示す。

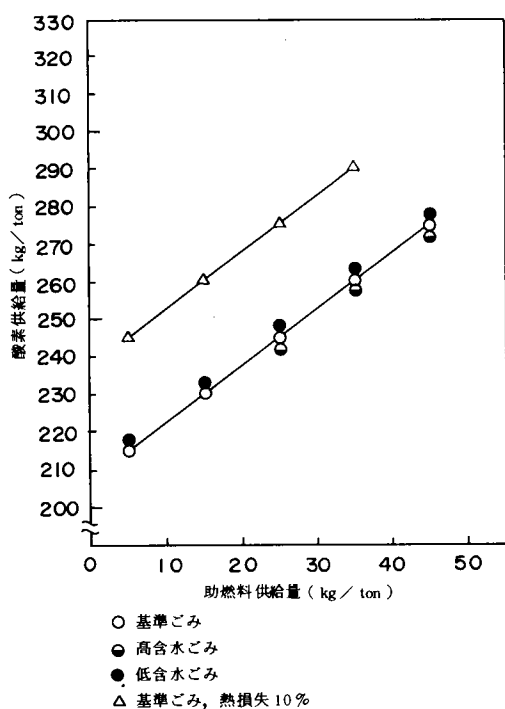


図 6.10 Pプロセスの助燃料量と酸素量の関係

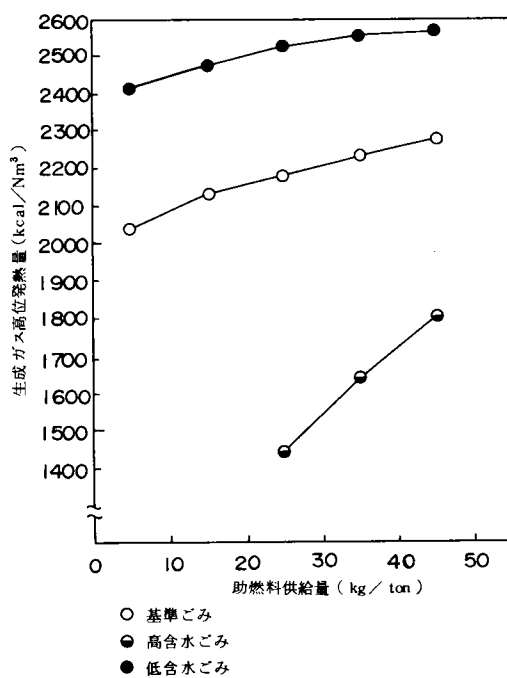
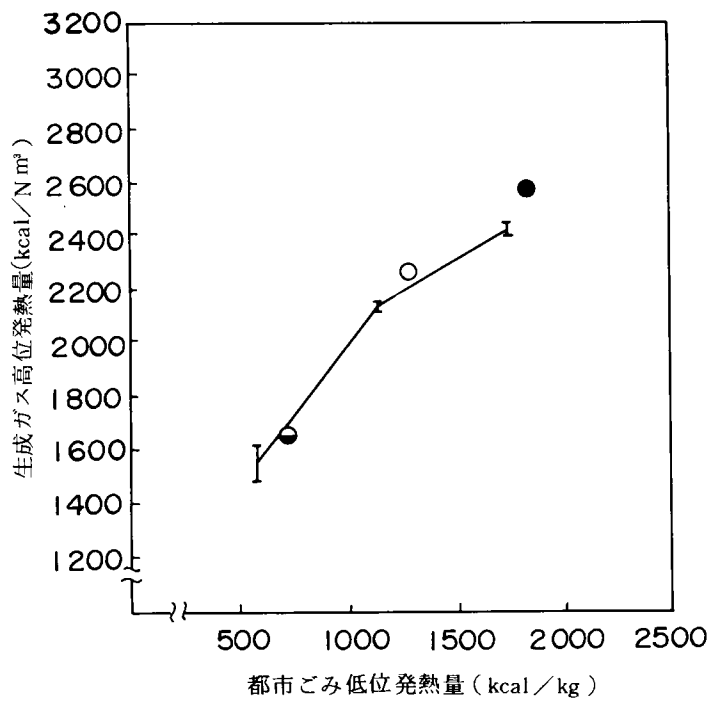


図 6.11 Pプロセスの生成ガス発熱量

表 6.22 Pプロセスの操作条件と生成物量

	基準ごみ	高含水ごみ	低含水ごみ
プロパンガス量 (kg/ton)	15～25	25～35	5～15
酸 素 量 (kg/ton)	230～245	245～260	215～230
ガ ス 生 成 量 (kg/ton)	400～430	340～370	450～480
生成ガス体積 (Nm ³ /ton)	320～350	230～260	400～430
タール等生成量 (kg/ton)	80	50	115
水 生 成 量 (kg/ton)	650	810	480
スラグ生成量 (kg/t-R)	17	124	220
生成ガス発熱量 (kcal/Nm ³)	2120～2180	1478～1634	2420～2460
エネルギー回収効率 (%)	42～44	27～31	50～52



I 計 算 値

○ 基準ごみ (実験値)

● 高含水ごみ (実験値)

● 低含水ごみ (実験値)

図 6.12 Pプロセスの都市ごみ低位発熱量と生成ガス発熱量の関係

6.5 要 約

本章では実用化の段階にある都市ごみの熱分解溶融プロセスについて、特にプロセス炉廻りの物質・熱収支に注目して解析を行なった。

6.2 では 2 種類の熱分解溶融プロセスの装置原理およびパイロットプラント実験結果について述べた。この結果、熱分解溶融プロセスはストーカー型焼却プロセスと比較すると大気汚染物質の排出量が少なく、スラグ化した安定な残渣を生成する特徴を持っており、二次公害防止の観点から見ると、優れた都市ごみ処理プロセスとして利用可能であると考えられる。

6.3 ではパイロットプラント実験結果や本論文の第 3 章、第 4 章で述べた基礎実験結果に基づいて熱分解溶融プロセスの物質・熱収支計算モデルを提案した。

6.4 では物質・熱収支計算モデルを用いて種々の操作条件や都市ごみ組成条件を与えて計算を行ない、適切な操作条件について検討するとともに、これらの諸条件と生成物組成の関係について解析した。その結果、以下のような知見を得た。

本モデルを用いた計算結果とパイロットプラント実験結果はよく一致しており、提案した物質・熱収支計算モデルは、熱分解溶融プロセスの基本的な操作条件の決定および物質・熱収支の予測を行なうには有効なモデルである。

P プロセスでは高純度酸素を使用しているので、炉底部の燃焼ゾーン温度が異常に高くなる可能性がある。その温度を適切な条件に保つためには、都市ごみ炉底部到達時における都市ごみの含水条件が重要であり、そのためには都市ごみを破碎・圧縮成型する前処理操作が必須条件であることが判明した。

両プロセスの物質・熱収支を検討した結果、平均的な組成を持った都市ごみの部分燃焼率は N プロセスでは約 25%，P プロセスでは約 30%であり、生成ガスの保有する発熱量の全入熱に対する割合（ガス化効率）は N プロセスでは約 50%，P プロセスでは約 45%であることが判明した。また、両プロセスともタール等の生成量が多いと考えられ、その保有する熱量も多いので、実用化する場合には生成ガスと合わせて直接燃焼する方がよいと考えられる。

熱分解溶融プロセスの適切な操作条件について検討した結果、両プロセスの操作条件は都市ごみの乾燥条件と灰分、不燃物の溶融条件を共に満たすように決定すべきであり、それは一定の助燃料供給量と酸素供給量の関係（図 6.6，図 6.10 参照）で決められること、N プロセスの適切な酸素濃度条件は 30～35%であることがわかった。また、都市ごみの水分が多くなると必要助燃料量の下限値が高くなることがわかった。

生成ガス組成、発熱量およびガス化効率は都市ごみ組成条件によって影響を受け、特に生成ガス発熱量は都市ごみ低位発熱量と密接な関係にあることがわかった（図 6.8，図 6.12 参照）。

参 考 文 献

- 1) 片柳健一, 平岡正勝 : 土木学会第 35 回年次学術講演概要集, 第 2 部, 820 (1980)
- 2) 片柳健一, 平岡正勝 : 環境技術研究会, 11, 5, 319 (1982)
- 3) M. Onozawa : *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass*,
ACS Symposium Ser., 130, 603 (1980)
- 4) T. Masuda : *ibid*, 573 (1980)
- 5) 杉山幸男他 : 固体反応プロセス工学, 化学工学協会編, 槇書店 (1979)
- 6) S. Ergun, M. Menster : *Chem. Phys. Carbon*, 1, 203 (1965)
- 7) H. Yoon et al : *AIChE J.*, 24, 885 (1978)
- 8) 国井大蔵 : 炉と燃焼装置, 科学技術社 (1958)
- 9) D. R. Stull, H. Prophet : *JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition*
(1971)
- 10) 若林敬一他 : 鉄と鋼, 55, 10, 867 (1969)

第7章 結 論

7.1 本研究の総括

本研究では、都市固形廃棄物の熱分解処理プロセスを研究開発する際に把握しておかなければならない固形廃棄物の熱分解反応、乾燥・熱分解反応を伴う熱移動現象と乾燥・熱分解速度および熱分解プロセスの物質・熱収支などの基礎的事項について検討を加えた。以下に本研究で得られた成果のうち特に重要な事項について各章ごとに総括する。

第2章では、都市固形廃棄物を構成する多種類の固形有機物の燃料特性および熱分解生成物特性について検討した。その結果、固形有機物をこれらの特性の類似性に基づいて分類すると、バイオマスとプラスチックに大別できることがわかった。バイオマスはさらに紙、木材などのセルロースを主成分とする群と厨芥、草、下水汚泥などのたんぱく質を多く含む群の二群に分けることができ、プラスチックはさらにポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）を原料とする群、ポリスチレン（PS）を原料とする群、ポリ塩化ビニル（PVC）およびゴムを原料とする群の三群に分けることができることがわかった。

各群のガス、液状物質、残渣などの熱分解生成物の燃料特性について検討した。その結果、バイオマスの生成ガスはCO、CO₂濃度が高く発熱量は3,800～4,500 kcal/Nm³程度であるが、ガス生成量が多いので水分が少ない紙や木材は熱分解ガス化プロセスの原料に適していること、プラスチックのうち、PE、PPを原料とする物質は炭化水素ガス濃度が高く10,000～11,000 kcal/Nm³程度の高い発熱量を有しており、ガス生成量も多いので熱分解ガス化プロセスの原料に適していることがわかった。一方、PS、PVCおよびゴムを原料とする物質はガス生成量が少なく液状物質生成量が多いので熱分解油化プロセスの原料に適していることがわかった。

第3章では、第2章で行なった解析結果に基づいて、都市固形廃棄物を構成する代表的なバイオマスとして紙、厨芥、下水汚泥を、プラスチックとしてPE、PS、PVCを選び、これらの固形有機物の熱分解反応について詳しく検討した。

各固形有機物の熱分析（TGA・DTA）を行ない、TG曲線から各固形有機物の熱分解反応速度を定式化した。また、DTA曲線を解析した結果、固形有機物の熱分解反応は吸熱反応であり、バイオマスの反応熱量は10～30 kcal/kg、プラスチックの反応熱量は300～350 kcal/kgであることが判明した。

回分式熱分解装置を用いた実験を行ない、各固形有機物の熱分解生成物（炭化水素ガス、CO、CO₂、H₂、液状物質、残渣）と熱分解温度条件との関係について検討した。その結果、熱分解温度条件の上昇に伴ってガス生成量が増加し、タールなどの液状物質および残渣量は減少すること、

紙、厨芥、ポリエチレンなどのガス生成量の多い固形有機物の熱分解ガス化には、従来はそれほど重要視されていなかった二次熱分解反応が特に重要な役割を果たすことが判明した。本研究で行なった実験の結果および従来から行なわれてきたセルロースやプラスチックの熱分解機構に関する研究結果から、各固形有機物の熱分解機構について検討し、複雑な熱分解反応を簡単な模式図で表わした。

第4章では、各固形有機物の混合物であり、水分を多く含む都市ごみの熱分解の特異性について検討した。固形有機物の混合が熱分解に与える影響を検討した結果、混合によって特に異なった分解機構による生成物が生成する可能性は少なく、生成物については加成性が成立することがわかった。また、水分が熱分解に与える影響を検討した結果、水蒸気分圧の高い雰囲気における熱分解ではチャーの水性ガス化反応 ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) および水性ガス転化反応 ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) が進行し、残留炭素量が減少し CO 、 CO_2 、 H_2 生成量が増加することがわかった。また、炭化水素の二次熱分解が顕著となりオレフィン系炭化水素ガスの生成量が増加することがわかった。しかし、通常の熱分解炉における水蒸気分圧や固形有機物と水蒸気の接触時間を考慮するとガス化反応はそれ程進行しないと推定される。また、水蒸気分圧の高い雰囲気では水性ガス転化反応がガス組成に与える影響が大きいことが判明した。また、第3章で重要性を指摘した二次熱分解反応に関する実験を行ない、一次熱分解反応で生成するタールや高級炭化水素が気相でさらに分解することを確認するとともに、紙、厨芥、PEの二次熱分解反応による炭化水素ガス、 CO 、 H_2 生成量と気相における滞留時間との関係を実験式として整理した。

第5章では、熱分解プロセスの設計および操作条件を検討する場合に重要な乾燥・熱分解速度について解析した。各固形有機物の乾燥・熱分解に伴う重量変化の測定実験を行ない、各固形有機物の乾燥特性、乾燥・熱分解過程の現象、乾燥・熱分解速度に特に影響を与える諸条件について実験的な検討を加えた。その結果、ある大きさを持った固形有機物の乾燥・熱分解は表面から逐次的に進行して内部に温度分布や水分および可燃分の分布が存在すること、乾燥・熱分解速度には雰囲気温度、大きさ、高密度、水分などの固体への熱供給速度や熱消費速度に影響する条件が大きな影響を与えることが判明した。これらの実験的な検討結果から、固形有機物の乾燥・熱分解過程に関する数学モデルを導き、モデル式を用いたシミュレーションを行なうことによって乾燥・熱分解速度について理論的に検討した。実験結果と計算結果の比較から水分の移動に伴う熱移動および体積変化の取り扱いに問題が残るが、モデル式は現象をよく表わしていると考えられる。また、実際の熱分解炉における条件を想定してモデル式を用いたシミュレーションを行ない、乾燥・熱分解速度に影響を与える諸条件の影響度および熱分解炉における必要滞留時間について定量的に検討した。その結果、水分が比較的少なく、厚さが薄い紙やプラスチックは単時間に乾燥・熱分解が進行するが、水分が多く球形に近い厨芥は乾燥・熱分解が十分に進行するには移動層炉では2～6時間、流動層でも30～45分程度の時間を要することが推定された。また、下水汚泥の乾燥・熱分解速度は

厨芥のものと同程度であることが判明した。

第6章では、現在、実用化の段階にある都市ごみの熱分解溶融プロセスについて、特に熱分解炉（立型移動層炉）廻りの物質・熱収支に注目して解析を行なった。この場合、熱分解炉を主に乾燥・熱分解が起こる乾燥・熱分解ゾーンと固定炭素やコークスのガス化燃焼、灰分の溶融が起こる燃焼・溶融ゾーンに分け、各ゾーンにおける物質・熱収支モデルを導いた。また、モデル式を用いて熱分解炉における現象を推定するとともに、適切な操作条件、都市ごみ組成と生成物組成の関係について検討した。その結果、都市ごみは熱分解炉を降下するにしたがって逐次的に乾燥→熱分解→固定炭素燃焼するが、一部は未乾燥のまま炉底部へ到達して直接乾燥、燃焼することが推察された。特に高純度酸素を使用するプロセスでは、熱分解炉の安定運転のためには都市ごみの炉底部到達時における含水条件が重要であり、そのためには都市ごみを破碎、圧縮成型する前処理操作が必須条件であることが判明した。熱分解溶融プロセスの適切な操作条件は都市ごみの乾燥条件と灰分、不燃物の溶融条件を共に満たすように決定すべきであり、それは一定の助燃料（コークスまたはガス燃料）供給量と酸素供給量の関係で決められること、生成ガス発熱量およびガス化効率（生成ガス発熱量の全入熱に対する比）は都市ごみ低位発熱量と密接な関係にあることなどがわかった。

7.2 今後の研究課題

本研究では、都市固形廃棄物の熱分解プロセスを研究開発する場合に把握しておくべき基礎的事項について、上で述べたような成果を得たが、熱分解プロセスを信頼性のある廃棄物からのエネルギー回収プロセスおよび焼却処理プロセスの代替プロセスとして確立させるためには、今後、以下に述べるような検討課題が残されている。

- (1) 目的とする熱分解生成物の収率を高める効果のある触媒の研究開発、廃棄物に含まれる重金属の揮散、塩化水素、硫化水素、アンモニア、シアン化水素、有機塩素化合物などの有害物質の生成メカニズム、低融点物質の影響などの、本研究では行なわなかった都市固形廃棄物の熱分解に関する基礎的事項について、さらに検討する必要がある。
- (2) 本研究で対象とした立型移動層炉を用いた熱分解プロセスだけでなく、流動層炉を用いた単塔式流動層プロセス、二塔循環式流動プロセスに関する一般的な物質・熱収支モデルを導き、重要な操作条件、廃棄物組成と熱分解生成物との関係などの基本的事項について解析する必要がある。
- (3) 本研究で得られた熱分解生成物と熱分解温度の関係、二次熱分解反応、乾燥・熱分解速度に関する成果を基本的な手がかりとして、さらに熱分解炉における廃棄物の流動特性、廃棄物と熱風および媒体砂間の熱移動現象、炉内温度分布などに関する装置工学的な解析を行なうことにより、熱分解炉の最適設計条件および操作条件について検討する必要がある。
- (4) タール、残渣等の副産物の処理および利用プロセス、熱分解生成ガスからエネルギーを高い

効率で回収できるプロセス（二次燃焼－ボイラー発電，ガスエンジン発電，液化等）について検討する必要がある。

- (5) 熱分解プロセスシステムは熱分解炉だけでなく，多くの単位プロセスから構成されているので，各単位プロセスの物質・熱収支および経済収支を算定できるモデル式を導くとともに公害防止の程度，地域のエネルギー需給状態，経済性を考慮した熱分解炉の選択，単位プロセスの最適構成について総合的に検討する必要がある。

謝 辞

本論文は、筆者が京都大学大学院工学研究科博士課程在学中および京都大学環境保全センター在職中に行った研究成果をまとめたものであります。

本研究遂行ならびに本論文作成にあたって、終始一貫して懇切な御指導，御助言を賜りました京都大学工学部衛生工学教室教授平岡正勝博士に深甚なる感謝の意を表します。また本論文作成上，種々の適切な御指導を賜りました京都大学工学部衛生工学教室教授寺島泰博士ならびに京都大学衛生工学教室教授宗宮功博士に深く感謝いたします。

そして，博士課程在学中に本研究に関する種々の御助言をいただきました京都大学衛生工学教室講師武田信生博士に深く感謝いたします。また，京都大学環境保全センターにおいて本研究を遂行するにあたり多大な御協力と貴重な御助言をいただきました京都大学環境保全センター教授高月紘博士に深く感謝いたします。また本論文構成に関して有益な御助言をいただきました厚生省国立公衆衛生院主任研究官古市徹博士に深く感謝いたします。

最後に，研究遂行にあたって多大な御協力をいただきました京都大学衛生工学教室衛生設備学研究室ならびに京都大学環境保全センターの方々に厚く御礼申し上げます。